JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1836.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1836.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1836.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1836.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

22444

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ANTHON, ARTUS, Freih. von BIBRA, BÖTTIGER, HESS, HÜNEFELD, von KOBELL, LAMPADIUS, MEYER, MICHEL, RANK, SCHARLAU, SUCKOW, UNGER und VOGEL

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

D

ACHTER BAND.

LEIPZIG 1836.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des achten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Organische Chemie.

I. Die neuesten Forschungen über Stickwasserstoffverbindungen, zusammengestellt von G. W. Schablau. S. 1 — 12.

Aufstellung von 4 verschiedenen Stickwasserstoffverbindungen, Imid, Amid, Ammoniak, Ammonium 1. Oxamid 2. Harnstoff 3. Benzamid 5. Asparamid, Aspartsäure 6. Succinamid 8. Oxamethan 9. Oxamethylan 10. Urethan 10. Urethylan 11. Benzimid, Naphtalimid 12.

II. Ueber Naphtalinsäure und ihre Verbindungen, von A. Laurent. S. 13 — 20.

Bereitung der Naphtalinsäure 13. Sublimirte Naphtalinsäure 14. Naphtalinsäurehydrat 14. Naphtalinsaure Salze 15. Kalinaphtalat 15. Natronnaphtalat 15. Barytnaphtalat 16. Zinknaphtalat 16. Bleinaphtalat 16. Silbernaphtalat 16. Dreiviertelnaphtalinsaures Ammoniak 16. Naphtalimid 17. Naphtalinsaurer Aether 19.

Unorganische Chemie.

I. Chemische Analyse des Tabashir, von Th. Thomson. S. 21 — 25.

Bestätigung der früher gefundenen Zusammensetzung.

II. Wirkung des Ammoniaks und der Salzsäure, von Robert Kane. S. 26 — 28.

Viele Zusammensetzungen, in welchen man Ammoniak enthalten glaubt, sollen nur die Verbindung $\dot{N}H_2$ = Amid enthalten. Der weisse Quecksilberpräcipitat enthält keinen Sauerstoff und wird als

Chlorquecksilber mit Quecksilberamid betrachtet. Analyse desselben. Wirkung des Wassers und der Alkalien auf den Präcipitat. Wirkung des Ammoniaks auf Calomel. Wirkung der Salzsäure auf einige Sauerstoffsalze.

III. Versuch, das Vorhandensein von salpetersaurem Natron im Kali-Salpeter durch blosses Feuchtlegen des Salpeters zu ermitteln, angestellt in der Königl. Preuss. Artillerie. S 28 — 34.

Kalisalpeter ist nicht hygroskopisch, wohl aber das salpetersaure Natron, und letzteres behält seine hygroskopische Kraft im Gemenge mit Kalisalpeter. Die versuchte Methode ist praktisch und die beste bis jetzt bekannte.

IV. Analytisches Verfahren um diejenigen Mineralien anzugreifen, deren Zusammensetzung es schwer macht, und Beobachtungen über das magnetische Eisenoxyd in einigen Mineralien, von Dr. G. Abich. S. 34 — 43.

Der kohlensaure Baryt schmilzt in der Weissglühhitze unter Verlust seines ganzen Kohlensäuregehaltes 34. Die Aetzkraft des geschmolzenen Baryts ist so gross, dass er als das beste Mittel zum Aufschliessen der Fossilien dienen kann 35. Anzuwendende Methode 36. Gesetze für die Verbindungen zweier Reihen isomorpher Körper, der Alaunerde, des Eisenoxyds, Manganoxyds und Chromoxyds einerseits und des Eisenoxyduls, Zinkoxyduls und der Magnesia andrerseits 37. Ueber die Verwandtschaft der Thonerde und Magnesia 38. Versuche über die Verbindbarkeit des Eisenoxyds und Eisenoxyduls 39. Die auf nassem Wege entstehende Verbindung ist eben so magnetisch als die krystallisirte natürliche 39. Der Magnetismus des Magneteisens gehört dem Verhältnisse 1:3 im Sauerstoffe der beiden Glieder der Verbindung an. Franklinit 41. Pecheisenstein und Titaneisen. Tabelle über die Zusammensetzung verschiedener Spinelle, Pleonaste, Automolithe, Chromeisensteine, Franklinit und Magneteisensteine 43.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Analyse des Wolframs. S. 44.

Die von Richardson gefundene Zusammensetzung scheint auf die Existenz mehrerer Species des Wolframs hinzuweisen.

2) Analyse des Gadolinits, von Thomson und Steel. S. 44 — 45.

3) Ueber die Analyse des Argentans und die Trennung des Zinks vom Nickel, von J. Smith. S. 45 — 47.

Verfahren zur Ausmittelung des Verhältnisses, in dem Kupfer, Zink und Nickel im Argentan enthalten sind 46. Analysen mehrerer Proben von Argentan 47.

4) Ueber Bereitung des essigarsenigtsauren Kupferoxyds, des sogenannten Schweinfurter Grüns. S. 48 — 51.

Unerlässliche Bedingungen, um ein gutes Grün zu erhalten 49. Dieses Grün wird jetzt eben so schön aus dem schwefelsauren Kupferoxyde erhalten 50. Verfahren, um es auf diese Weise zu erhalten 50.

5) Ueber krystallisirtes Kali, von Walter. S. 51 — 54.

Mehrere Methoden krystallisirtes Kali zu erhalten 52. Analyse desselben 53.

6) Neues Verfahren zur Darstellung des Cantharidins, von Thierry. S. 54 — 57.

Drei verschiedene Bereitungsarten desselben 54. Eigenschaften des reinen Cantharidins 56. Analyse desselben nach Plisson und Henry 57. Anmerkung des Herausgebers dazu 57.

7) Ueber neue Verbindungen des Methylens, von J. Dumas und E. Péligot. S. 58 — 63.

Fluorhydrat des Methylens 58. Eudiometrische Analyse desselben 58. Einwirkung des salpetersauren Silbers und Quecksilbers auf Holzgeist 59. Isomerischer methylenschwefelsaurer Baryt 61. Methylenweinsteinsaurer Baryt 62.

8) Ueber die chemische Wirkung des Lichtes auf das Quecksilberjodür und dessen Zersetzungsproducte, von Artus. S. 63 — 64.

Quecksilberjodür vor dem Lichte geschützt erscheint gelb, dem Sonnenlichte ausgesetzt dunkelolivenfarbig 63. Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung 64.

Zweites Heft.

Organische Chemie.

I. Ueber Benzoësäure, ihre Zersetzungsproducte und die Verbindungen dieser mit andern Körpern, so wie über das ätherische Oel der Spiraea ulmaria, zusammengestellt von G. W. Scharlau. S. 65 — 87.

Benzoësäure oder Benzoyloxyd, eine Verbindung des Sauerstoffes mit einem Radicale, Benzoyl 65. Verbindung des letztern mit Wasserstoff, Benzoylwasserstoff 65. Verbindung des Benzoyls mit Chlor, Chlorbenzoyl 65. Benzin 66. Letzterer mit Chlor verbunden, giebt Chlorbenzin 66. Analyse des Benzins 66. Spec. Gewicht und Analyse des Benzindampfes 66. Spec. Gewicht des Benzoësäuredampfes 67. Analyse des Benzoylwasserstoffs 67. Analyse des Chlorbenzins 67. Eigenschaften, spec. Gewicht, Siedepunct und Analyse des Chlorbenzids 67. Brombenzin dem Chlorbenzin analog

68. Nitrobenzid, Analyse desselben 68. Stickstoffbenzid, Analyse desselben 69. Sulfobenzid, Analyse dieses Körpers 70. Benzinschwefelsäure, Analyse derselben 70. Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzoësäure 71. Benzoëschwefelsäure 72. Resultate der Destillation des benzoësauren Kalkes 73. Benzoë 73. Benzimid 74. Analyse des Benzimides 75. Benzamid 75. Benzoin 75. Analyse desselben 76. Analyse des Benzoyls 76. Spiroil 81. Spiroilwasserstoff oder Oel der Blüthen von Spiraea ulmaria 81. Analyse dieses Körpers 81. Spiroilkupfer 82. Spiroilkalium 82. Spiroilwasserstoffsaures Ammoniak 83. Darstellung des Spiroilkaliums 84. Spiroilsäure und Analyse derselben 84. Chlorspiroil, Bromspiroil und Jodspiroil 86. Spiroilkalium 86.

II. Ueber das Phloridzin, von de Koninck. S. 88 — 101.

Ableitung des Namens dieses Körpers und woraus er gewonnen wird 88. Eigenschaften 88. Wirkungen verschiedener Körper auf dasselbe 92. Phloridzat des Bleies 94. Salicin in mancher Hinsicht dem Phloridzin analog 94. Analyse des Phloridzins 95. Ausziehung desselben, wobei zwei Verfahrungsarten 96. Was bei Darstellung des Phloridzins zu beobachten ist 98. Rother Färbestoff mit Phloridzin verbunden 99. Ausgezeichnete arzneiliche Kräfte des Phloridzins 99. Analyse desselben v. O. L. Erdmann 100.

Unorganische Chemie.

I. Ueber die Wirkung der schwefligen Säure auf Stahl, von A. Vogel. S. 102 — 106.

Versuche theils mit Wasser, welches mit schwefelsaurem Gase gesättigt war, in verschlossenen Flaschen 102, theils mit flüssiger schwefliger Säure in offenen Gefässen 103. Resultate, die aus den bei den Versuchen sich ergebenden Thatsachen hervorgehen 106.

II. Ueber die Reduction der Quecksilbersalze durch Kupfer, von Demselben. S. 107 — 109.

Erscheinungen beim Eintauchen des Kupfers in wässerige Sublimatauflösung 107, so wie beim Eintauchen desselben in die geistige oder ätherische Sublimatauflösung 108, und in eine Auflösung des Sublimates in Hydrochlorsäure 108. Verhalten des Messings zur Sublimatauflösung 108. Zersetzung des Calomels durch Kupfer und Erscheinungen dabei 109.

III. Ueber die Zersetzung der im Wasser aufgelösten Kupfersalze durch Phosphor, von Demselb. S. 109—112.

Erscheinungen beim Eintauchen von Phosphorstangen in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer 109, so wie von salpetersaurem Kupfer 110, in die grüne concentrirte Auflösung des Kupferchlorids 111, in eine verdünnte Auflösung von essigsaurem Kupfer 112.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Beobachtungen über das häufige Vorkommen von Blei in englischen chemischen Präparaten, über die Ursache dieses Vorkommens und andere dahin gehörige Bemerkungen, von Gustav Schweitzer. S. 113 — 116.

Unterkohlensaure Magnesia, doppeltkohlensaures Kali, doppeltkohlensaures Natron und Ammoniak enthielten bei angestellter Untersuchung Blei 113. Ursachen dieser Verunreinigung 113. Eine derselben das in England übliche weisse Glas 113. Versuch damit 114. Wirkung mehrerer Körper auf das weisse Glas 114. Erscheinungen beim Eintauchen von Blei und Bleioxyd in destillirtes Wasser 115.

2) Ueber Verfälschung des Orleans, von Girardin. S. 116 — 122.

Beschreibung des Orleans oder Roucous 117. Eigenschaften desselben 118. Das Verfahren zur Erkennung der Reinheit dieses Farbestoffes 118. Mehrere andere Verfahrungsarten 119. Die zwei besten Verfahrungsarten, um seine Reinheit zu erkennen 120.

3) Ueber die Gallussäure, von Robiquet. S. 122 — 127.

Behandlung der Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure und Product derselben (eine rothe Säure) 123. Anwendung dieser rothen Säure zum Färben 124. Schwefelsäure entzieht der Gallussäure beim Erhitzen 1 Atom Compositionswasser 125. Einwirkung des Ammoniaks auf Gallussäure 125. Wiederholentliche Entweichung von Kohlensäure aus der Mekonsäure, so wie auch aus der Gallussäure bei immer mehr gesteigerter Temperatur, und wiederholentliche Umwandlung beider Säuren in andren Säuren 126.

4) Darstellung des arsenikfreien Antimonmetalls, von Wilibald Artus. S. 127 — 128.

Antimonmetall von Arsenik befreit vermittelst basischen Antimonchlorids (Algarothpulvers) 128.

Drittes Heft.

Organische Chemie.

Abhandlung über die Zusammensetzung des Urins, von A. Morin. S. 129 — 150.

Erste Abtheilung. Bereitung gut entfärbten Nitrates zur Erleichterung der Ausziehung des Harnstoffs 129. Verfahren bei der Ausziehung 130. Besondere Beobachtungen, die bei dieser Ausziehung gemacht wurden 130. Versuche mit Chlor 130. Product derselben der rohe Harnstoff 131. Behandlung gleicher Mengen dieses letztern Stoffes mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Silberoxyd 131. Anwen-

dung des chlorometrischen Instrumentes von Gay-Lussac dabei 131. Resultate 131. Behandlung des rohen Harnstoffes mit schwefelsaurem Kupferoxyde, kaustischem Kali und Chlorammoniumauflösung 132. Resultate 132. Untersuchung der Verhältnisse, in welchem das Chlor und der Harnstoff sich verbunden haben 132, 133. Behandlung des Harnstoffes mit Oxalsäure 134. Verfahren bei Bereitung des Oxalates 135. Versuch zur Erlangung vollkommen weissen Oxalates 135. Elementaranalyse des trocknen weissen Oxalates 136. Versuch, die Menge von Oxalsäure im Oxalate zu bestimmen nebst den Resultaten 137. Fernere Behandlung des Oxalates, wobei Kaliumoxyd in demselben entdeckt wird 138. Bestimmte Zusammensetzungen eines Gramm Oxalates 139. Verhältnisse des in demselben enthaltenen Stickstoffs zu den andern Bestandtheilen 139. Uril und Uriloxalat 140. Rechtfertigung der letztern Benennung 141. Zweite Abtheilung. Versuche, um zu unterscheiden, ob im Urine das Chlor, unabhängig von Chlorkalium und Chlornatrium, mit dem Harnstoffe oder seinem Radicale verbunden sei 142 — 145. Resultate dieser Versuche 146. Dritte Abtheilung. Mehrere Einwürfe gegen die Theorie der Amide 147. Dieselben werden durch die Entdeckung des Uriloxalates gehoben 147. Die freiwillige Zersetzung des Wassers durch Harnstoff aus der Einwirkung des Bleioxydes auf Uriloxalat erklärt 148. Kohlenoxyd vertritt im Harnstoff und Oxamid die Stelle einer Säure 149. Formeln und Gewichtsmengen des Urils und seiner Verbindungen 149.

Unorganische Chemie.

I. Ueber den Molecülarzustand der zusammengesetzten Körper und Erklärung einer neuen Molecülartheorie, die als Leiterin zu Experimentaluntersuchungen über mehrere chemische Zusammensezzungen dienen kann, von J. Persoz. S. 151 — 179.

Ueber Theorie der Volume, atomistische Theorie und Corpusculartheorie 152 — 153. Erster Theil. Atomistische Theorie 153 — 161. Multiple Verbindungen 153. Die Verbindungen aller Körper lassen sich nach Berzelius auf die zwei Reihen der Oxydationsstufen des Schwefels und des Stickstoffs zurückführen 154. Dieses Gesetz wird bestritten 154. Einwürfe gegen den Zusammenhang des Isomorphismus mit den Proportionen 155 u. 156. Einwürfe gegen die Grundsätze der multiplen Verbindungen, von der Zusammensetzung organischer Körper hergenommen 157. Einwürfe gegen das Grundgesetz der atomistischen Theorie: wenn irgend eine binäre Verbindung einer gewissen Ordnung sich mit einem andern Körper verbindet, so muss dieser letztere eine binäre Verbindung derselben Ordnung des ersteren sein 158. Einwürfe gegen das Ge-

satz der Aequivalente 158—161. Zweiter Theil. Betrachtungen über die Eigenschaften der Körper und Erklärung der Molecülartheorie 161 — 179. Wichtigkeit der physischen Eigenschaften der Körper für die Chemie 161 u. 162. Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit der Chloride mit einfachem oder zusammengesetztem Radicale und dem Vermögen dieser Radicale, in Verbindung mit Sauerstoff mächtige Säuren zu bilden 162. Tabelle solcher Chloride 163. Das Gesetz zur Erklärung der Beziehung zwischen der Zusammensetzung binärer Körper erster Ordnung und ihrem basischen oder sauren Verhalten, nebst einer Tabelle solcher Körper 163 u. 164. Ueber die Sättigungscapacität verschiedener Körper, und Gesetz, wovon der Wechsel derselben abhängig ist 165. Verschiedene Reihen von Körpern nach dem Gesetze der Sättigungscapacität 166 u. 167. Vergleichungen über diese verschiedenen Reihen 168. Von dem Verhältnisse, in welchem die Körper ihre Verbindungen zweiter Ordnung bilden 169. Das elektronegative Element bestimmt die Sättigungscapacität der Säuren und Basen 169. Erscheinungen bei Verbindung zweier Gase und Versuch dieselben einzureihen 169. Vorzüglichkeit der Volumentheorie dargethan 170. Elementar- und Molecülarverbindung einer Menge von Körpern 171 — 173. Die aus dem Molecülarzustande der Körper gezogenen Schlüsse 174 — 177. Einige nachträgliche Bemerkungen des Verfassers 178 — 179.

II. Ueber die Existenz eines intermediairen Wolframoxyds und Wolframchlorürs und über die Zusammensetzung einiger anderen Verbindungen dieses Metalls, von MALAGUTI. S. 179 — 194.

Blaues Oxyd des Wolframs 180 — 182. Verschiedene Erklärungen über die Entstehung der blauen Farbe, welche die Wolframsäure bei Behandlung mit Wasserstoff in der Wärme annimmt 180. Verfahren ein blaues Oxyd von constanter und unveränderlicher Zusammensetzung zu bereiten 181. Analyse des blauen Oxydes 182. Chlorverbindungen des Wolframs 183 — 189. Deren sind drei 183. Verfahren bei der Analyse dieser drei Chlorverbindungen 183. Verfahren zur Erhaltung dieser drei Chlorverbindungen 183. Analyse der niedrigsten und höchsten Chlorverbindung 184. Methode zur Bereitung der rothen Chlorverbindung 185. Verfahren bei der Analyse dieser Chlorverbindung 186. Resultate von drei Analysen 186. Das blaue Oxyd vermehrt sich beim Glühen nur um 3, oder auch nur um 2½ p. C. 187. Vier Versuche darüber zusammengestellt 188. Erklärung der schwankenden Gewichtszunahme des Sauerstoffs bei dem durch die niedrigste Chlorverbindung gebildeten Oxyde 188. Erklärung der Bildung der intermediairen oder rothen Chlorverbindung 189. Verbindung des Wolframoxyds mit dem Natron 189 — 194. Die den Verfasser zur Untersuchung dieses Productes bestimmenden Gründe 190. Uebereinstimmung zwischen

Wöhler's Resultaten und den seinigen 190. Diese Substanz besteht aus Wolfram, Natrium und Sauerstoff 190. Details der Analyse derselben 191. Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Resultate der Analyse 192. Das doppeltwolframsaure Natron als Mittel zur Prüfung der Analyse 192. Anstellung dieser Prüfung vermittelst zweier Versuche 193. Resultate dieser Versuche 194.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber Verbindung des Quecksilberchlorids mit dem Eiweiss, von Lassaigne. S. 195 — 196.

Verschiedene Meinungen der Chemiker über diese Verbindung 195. Resultate der Untersuchung des Verfassers 196.

2) Schleimäther, von Malaguti. S. 196.

Eigenschaften desselben 196. Verfahren Malaguti's zur Gewinnung desselben 196.

3) Mannazucker im Stärkezucker, von Frémy. S. 197.

Der Mannit ist nicht das Product des Gährungsprocesses, sondern bildet sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol 197.

4) Ueber Aether mit organischen nicht flüchtigen Säuren, von Guérin-Varry. S. 197 — 200.

Bereitung der Wein-Weinsteinsäure 197. Eigenschaften dieser Säure 198. Eigenschaften der weinsteinsauren Salze und Alkalisalze 198. Paraweinsteinsäure 199. Methylenweinsteinsäure, Methylenparaweinsteinsäure und ihre Salze 199. Folgerungen des Verfassers aus den beobachteten Thatsachen 199, 200.

5) Ueber Schwefelstickstoff, von Gregory. S. 200.

Wird durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Ammoniak erhalten 200. Eigenschaften und Bestandtheile dieser Substanz 200.

Viertes Heft.

Organische Chemie.

Theorie der organischen Verbindungen, von Aug. Laurent. S. 201 — 218.

Grundsätze dieser Theorie 201 — 204. Doppeltkohlenwasserstoff 204 — 206. Es gehört in die einfachste Reihe CH_2 204. Acetal 204. Aldehyd mit Silberoxyd in Berührung gebracht giebt Aldehydsäure 204. Doppeltkohlenwasserstoff verbindet sich mit Chlor 204. Ameisensäure erhalten durch eine energische Sauerstoff- oder Chloreinwirkung auf Kohlenwasserstoff 205. Bildung des Methylens 205. Verwandlung aller dieser genannten Körper in Oxalsäure

und Kohlensäure vermittelst Ueberoxydation 205. Benzoyl und seine Verbindungen 206. Cinnamyl und seine Verbindungen 206. Ueber das Radical der Bernsteinsäure 207. Aceton aus Essigsäure gebildet 207. Behandlung des Acetons mit Chlorkalkauflösung 208. Camphor und Camphron 208. Eugenin, Nelkenöl, Caryophyllin 208. Eigenthümliche Bemerkungen über den Sauerstoff beim Eingehen in Verbindungen 209. Stearin- und Margarinsäure 209. Honigsteinsäure, Croconsäure, Kleesäure 210. Tabelle der organischen Verbindungen. Erste Reihe $C^{1}/_{2}$ H 211—213. Zweite Reihe $^{5}/_{3}$ $C^{2}/_{3}$ H_2 214. Dritte Reihe $^{1}/_{1}$ CH 215. Vierte Reihe $\frac{1^{1}/_{2}}{2}$ $C\,1^{1}/_{2}\,H_2$ 215—216. Fünfte Reihe $^{5}/_{7}$ (C_5 H_7) 216. Besondere Anmerkungen über einige organische Körper 217—218.

Unorganische Chemie.

I. Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchloride und Oxyde, von Robert Kane. S. 219—252.

Erster Abschnitt. Von der Einwirkung des Ammoniaks auf Doppeltchlorquecksilber 219—242. Doppelte Weise Ammoniak auf Doppeltchlorquecksilber einwirken zu lassen 219. §. 1. Vom weissen Quecksilberpräcipitate 220—234. Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zur Sublimatauflösung giebt einen milchweissen Niederschlag 220. Eigenschaften dieses Präcipitates 220. Behandlung desselben mit verschiedenen Körpern 221. Verfahren den weissen Präcipitat in hinlänglicher Reinheit zu erhalten 221. Zusammenstellung der verschiedenen Analysen dieses Präcipitates 222. Erste Verfahrungsart, um den Betrag an Quecksilber und Chlor im weissen Präcipitate zu bestimmen, nebst fünf Versuchen nach derselben 223. Zweite Verfahrungsart nebst vier Versuchen 224. Dritte Verfahrungsart vermittelst der Reduction des Quecksilbers 225. Vierte Verfahrungsart, welche vielleicht die beste ist 225. Fünfte Verfahrungsart, beruhend auf der Bestimmung der Sauerstoffmenge des weissen Präcipitates 226. Versuche nach dieser Verfahrungsart 227 u. 228. Widerlegung der gewöhnlichen Theorie über den weissen Präcipitat und zwar Fourcroy's und Hennell's 229, Mitscherlich's 230, Guibourt's 231. Die einfachste Ansicht ist, dass Chlor sich mit der Hälfte Quecksilber zu Sublimat verbindet 232. Höchst wahrscheinlich ist der weisse Präcipitat eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Doppeltquecksilberamid 233. Wiederholung der mittleren Angaben der Analysen dieses Präcipitates 234. §. 2. Von dem durch Einwirkung des Wassers auf weissen Präcipitat gebildeten Pulver 234—240. Weisser Präcipitat in Wasser gekocht wird in ein schweres canariengelbes Pulver verwandelt 234. Eigenschaften dieses Pulvers 234. Versuche zur Bestimmung dieses gelben Pulvers,

und zwar nach der ersten Verfahrungsart 235; nach der zweiten 235; dritte Verfahrungsart 236; vierte Verfahrungsart 236; fünfte Verfahrungsart 237. Zusammenstellung der Resultate dieser verschiedenen Verfahrungsarten 238. Vergleichung der Ergebnisse der Einwirkung des Wassers auf den weissen Präcipitat, mit einer jeder von den Formeln dieses letztern 239. §. 3. Von den Producten, welche aus der Einwirkung überschüssiger Alkalien auf weissen Präcipitat hervorgehen 240 — 242. Einwirkung der Ammoniakflüssigkeit und des Kalis auf den weissen Präcipitat 241. Das daraus gebildete gelbe Pulver war nicht ganz so rein, wie das durch Einwirkung des Wassers erhaltene 241. Genauere Untersuchung des auf erstere Weise gebildeten Pulvers durch angestellte Versuche 241. Zweiter Abschnitt. Von der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür 242 — 247. Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf Calomel 243. Resultat dieser Einwirkung ist ein schwarzes Pulver 243. Verschiedene Verfahrungsarten zur Untersuchung dieses Körpers und zwar erste 243; zweite Verfahrungsart 244; dritte Verfahrungsart 244; vierte Verfahrungsart, um besonders den Ammoniakgehalt des schwarzen oder dunkelgrauen Pulvers zu bestimmen 245. Zusammenstellung der verschiedenen Analysen 246. Dritter Abschnitt. Von der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd 247 — 252. Die von dem Verfasser erhaltene Substanz war dem von Fourcroy und Thénard beschriebenen Quecksilber-Ammoniurete unähnlich 247. Des Verfassers Verfahren zur Darstellung des Quecksilberammoniaks 248. Erste Verfahrungsweise bei der Analyse der erhaltenen Substanz 249; zweite Verfahrungsweise 249; dritte Verfahrungsweise 249. Zusammenstellung der Resultate dieser verschiedenen Verfahrungsweisen 251.

II. Darstellung des Schwefelcyankaliums und dessen Verhalten zu dem Strychnin, von Wilibald Artus. S. 252 — 256.

Verfahren bei der möglichst reinen Darstellung des Schwefelcyankaliums 252. Das Strychnin aus seiner Verbindung mit Essigsäure, vermittelst einer Auflösung von Schwefelcyankalium gefällt, bildet einen, aus Blättchen bestehenden krystallinischen Niederschlag 253. Das Quecksilberchlorid ist auch ein Reagens für Strychnin 253. Verhalten des Chinins und des Morphiums 254; des essigsauren Narcotins, Veratrins, Brucins und Codeïns zu Schwefelcyankalium 255. Chemische Untersuchung des in der essigsauren Strychninauflösung durch eine Lösung des Schwefelcyankaliums erhaltenen Niederschlages 255. Eigenschaften dieses Niederschlages 255. Untersuchung des Quecksilberchlorides als Reagens für Strychnin 256. Das Schwefelcyankalium ist als Reagens für Strychnin jenem vorzuziehen 256.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber einen dem Mercaptan analogen Körper, von Gregory. S. 257.

Eine dem Mercaptan ähnliche Verbindung entsteht durch Anwendung von Holzgeist statt des Alkohols 257.

2) Ueber Brombenzoësäure, von Péligot. S. 257 — 259.

Verfahren bei Darstellung der Brombenzoësäure 257. Eigenschaften dieser Säure 258. Verbindung dieser Säure mit einer Menge von Basen 259.

3) Ueber einige Brenzkörper, von M. Hess. S. 259 — 262.

Darstellung des Petroleums durch die Destillation von Oel 260. Gewinnung dreier verschiedener Flüssigkeiten, von denen die zweite eine neue ist 260. Unterscheidung zweier Reihen von Doppeltkohlenwasserstoff 261. Die aufgefundene Flüssigkeit kann zur Beleuchtung benutzt werden 262.

4) Verfahren um die Anwesenheit der schwefligen Säure in der käuflichen Chlorwasserstoffsäure zu entdecken, von Girardin. S. 262 — 263.

Schweflige Säure wird in der käuflichen Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Zinnchlorür und Wasser entdeckt 262. Dabei vorkommende Erscheinungen 263.

Bibliographischer Anzeiger. S. 263 — 264.

Fünftes Heft.

Chlorverbindungen.

I. Ueber die bleichenden Chlorverbindungen, von Martens. S. 265 — 279.

1. Ueber die Sauerstoffsäuren des Chlors 265 — 267. Unter den vier Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff ist die unterchlorige Säure eine vom Chloroxydul vollkommen verschiedene Verbindung 265. Chloroxydul ist nur ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure 266. Die zweite Verbindung des Chlors mit Sauerstoff ist eine Säure 266. Chlorsäure zersetzt sich in der Hitze in chlorige Säure und Ueberchlorsäure 266. 2. Ueber die Chlorite 267 — 271. Eigenschaften derselben und Verfahren bei der Darstellung einiger derselben 267. Bemerkungen über Kali- und Natronchlorit 268. Die chlorige Säure kann neutrale und basische Salze bilden 268. Verfahren bei der Darstellung dieser Salze 268. Erscheinungen, wenn man durch Kalilösungen von verschiedener Stärke chlorige Säure streichen lässt 269. Eigenthümlichkeit des neutralen chlorigsauren Kalis 269. Verhalten der neutralen Chlorite von Kali, Natron, Baryt und Kalk 269. Die basischen Chlorite sind bestän-

diger, als die neutralen Salze 269. Die aufgelösten neutralen Chlorite zersetzen sich theilweise durch Einwirkung eines Stromes Kohlensäure 270. Eigenschaften der neutralen Chlorite 270. 3. Ueber die unterchlorigsauren Verbindungen 271 — 279. Uebereinstimmung der Unterchlorite und Chlorite 271. Unterschied beider 271. Die Chlorverbindungen der Oxyde werden irriger Weise als eine Mischung von Chlormetallen mit Unterchloriten betrachtet 272. Unterschied einer solchen Mischung von den Chlorverbindungen der Oxyde 273. Dieser Unterschied wird besonders durch das Chlorkali und Natron mit Ueberschuss von Chlor dargethan 273. Erscheinung bei der Destillation neutraler Chlorverbindungen und deren Erklärung 274. Irrige Beobachtung Balard's, dass die unterchlorige Säure sich nicht mit dem Eisenoxyde verbinden könne 275. Balard's irrige Annahme bestritten, dass die Gleichheit der Unterchlorite mit den auflöslichen bleichenden Verbindungen auf beider grosse bleichende und oxydirende Eigenschaften zu beziehen sei 276. Berzelius's Ansicht über die Zusammensetzung der bleichenden Verbindungen wird nicht durch die Art der Einwirkung des neutralen salpetersauren Silberoxydes auf diese Verbindungen bestätigt 277. Anderweitiger Einwurf gegen die Meinung derer, welche die bleichenden Verbindungen den Unterchloriten zugesellen 278.

II. Von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf manche Sulphate und insbesondere auf Kupfersulphat, von Robert Kane. S. 279 — 284.

Erscheinungen, wenn man Kupfervitriol in flüssiger Chlorwasserstoffsäure auflöst 279. Versuche um zu bestimmen, wie Kupfersulphat auf trocknes chlorwasserstoffsaures Gas wirkt 280. Die Resultate bleiben sich gleich, der Kupfersulphat mag trocken sein, oder ein Atom Wasser enthalten 281. Eigenschaften des durch diese Versuche erhaltenen braunen Körpers 282. Zweierlei Theorien über die Entstehungsart dieses Körpers 282. Versuche, um die Veränderung kennen zu lernen, welche Chlorwasserstoffsäure bei den Sulphaten hervorbringt 283 u. 284.

III. Ueber die Auflösbarkeit des Kochsalzes im Wasser, von U. Unger. S. 285 — 294.

Einfluss der Temperatur auf den Unterschied in der Auflösbarkeit des Kochsalzes im Wasser 285. Diese Meinung wird von Fuchs bestritten 285. Fuchs's Annahme durch den ersten Versuch nicht bestätigt 286, wohl aber durch den zweiten 287. Anderweitige Versuche mit völlig gesättigten Kochsalzauflösungen 287. Dabei zeigt sich eine Zunahme des Salzgehaltes bei den in hoher Temperatur gesättigten Auflösungen 288. Versuche zur Entscheidung der Frage, ob der Salzgehalt einer in der Siedhitze gesättigten Salzauflösung beim Erkalten im verschlossenen Gefässe geringer sei, als wenn sie gleich heiss abgedampft wird 289. Fernere Versuche darüber, um jedem möglichen Irrthume vorzubeugen 290. Gründe, warum eine ganz scharfe Bestimmung des Salzgehaltes der bei verschiedenen Temperaturen ge-

sättigten Salzauflösungen nicht zu erreichen sei 290. Abgeänderte Abdampfungsversuche und deren Resultate 291. Der Gegenstand noch auf andere Weise untersucht 292. Resultate 293. Das Hauptresultat ist: dass selbst chemisch reines Kochsalz sich in heissem Wasser in grösserer Menge auflöst, als in kaltem 293.

IV. Ueber das specifische Gewicht des chemisch reinen Kochsalzes, von Demselben. S. 294 — 296.

Zweifache Weise der Untersuchung mit absolutem Schwefeläther 295; und mit gesättigter Auflösung desselben Kochsalzes 296.

V. Ueber die Einwirkung des gewöhnlichen Kochsalzes auf Metalle, von Demselben. S. 297 — 304.

Einwirkung des gewöhnlichen Kochsalzes auf Silber 297; Kupfer 298; Zink 299; Zinn und Blei 300; geschmiedetes Eisen 301; Gusseisen 302 u. 303; Messing 304.

Organische Chemie.

I. Ueber das Erdöl von Tegernsee, im baierschen Oberlande, von Fr. v. Kobell. S. 305 — 320.

Reichenbach fand im Steinöl nur Spuren von Paraffin und kein Eupion 305. Im Erdöle von Rangoon in Ava, so wie in dem von Tegernsee wurde eine paraffinähnliche Substanz gefunden 306. Einige Notizen über das Vorkommen des Erdöls von Tegernsee 307. Eigenschaften und Analyse dieses Erdöls 308. Untersuchung der erhaltenen Destillate, und zwar des ersten Destillates 309, des zweiten 310 — 314, des dritten, welches als Paraffin befunden wurde 314 u. 315. Eigenschaften des gefundenen und Behandlung mit verschiedenen Körpern 316 u. 317. Analyse dieses Paraffins 318. Nähere Bestandtheile des Erdöles von Tegernsee 319. Vermuthungen über die Unterlage der Kalk- und Sandsteine von Tegernsee 320.

II. Ueber den absoluten Werth der gebräuchlichsten Holzarten als Brennmaterial, von Peterssen und Schödler. S. 321 — 328.

Vorerinnerung von Liebig über das Verfahren bei den Analysen der verschiedenen Holzarten 321. Analysen verschiedener Holzarten 322 — 324. Tabelle über das Quantum des Sauerstoffs, den 100 Theile jeder Holzart zu vollkommner Verbrennung noch aufzunehmen haben 325. Bemerkungen über diese Tabelle 326. Die Menge rückständiger Kohle bei Verkohlung der verschiedenen Holzarten steht im umgekehrten Verhältnisse zum Wasserstoffgehalt derselben 327. Bedarf es der fortgeführten Wärme, so sind die weichen, bedarf es der strahlenden Wärme, so sind die harten Holzarten die besten zu Heizungen 328.

III. Identität der Flechtensäure mit der Paramalëin- und Fumarsäure, von F. Schödler. S. 329 — 335.

Darstellung der von Pfaff entdeckten Flechtensäure, nebst dem dabei beobachteten Verfahren 329 — 331. Die einfachste und belohnendste Darstellungsweise des flechtensauren Bleisalzes 331. Eigenschaften der Flechtensäure 331. Analyse zur Darlegung der Identität dieser Säure und der Paramalëinsäure und Fumarsäure 333 — 335.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Dons, ein neuer Grundstoff, im Davidsonit entdeckt, von Thomas Richardson. S. 336 — 341.

Ueber den Namen dieses neuen Grundstoffes 336. Verfahren bei der Analyse des Davidsonites 337. Die dabei erhaltene braune Substanz wird mit verschiedenen Körpern behandelt 338, und gab dabei drei verschiedene, aber doch wesentlich übereinstimmende Portionen A. B. C. 339. A mit verschiedenen Körpern verschiedentlich behandelt 339; eben so auch B und C 340. Eigenschaften des reducirten Dons 341.

2) Mineralogische Notizen, von Fr. v. Kobell. S. 341—343.

1) Tellurwismuth 341. Erscheinungen, die es vor dem Löthrohre und in einer offenen Glasröhre darbietet 341. 2) Jamesonit 342. Vorkommen und Beschaffenheit 342. Vor dem Löthrohre und mit Kalilauge behandelt 342. 3) Nickelwismuthglanz 342. Bestimmung seines spec. Gewichtes 342. 4) Fällung von Wismuthoxyd durch kohlensauren Kalk 342. Vollkommne Fällung des Wismuthoxydes aus einer salpetersauren Wismuthoxydauflösung mit kohlensaurem Kalk 342.

3) Darstellung einer sehr guten Pulverkohle aus faulem Holze, von Moritz Meyer. S. 343 — 344.

Mehrfache Versuche mit Stücken gefaulter Stämme von Pappeln, Weiden und Rothbuchen gaben vortreffliche Pulverkohle 343.

Sechstes Heft.

Allgemeine Chemie.

I. Betrachtungen über die elektrochemische Theorie, von Paul Einbrodt. S. 345 — 359.

Es sollen hier die Widersprüche der elektro-chemischen Theorie aufgestellt werden 345. Diese liegen in Berzelius's neuer Theorie der Verbrennung 346. Berzelius's eigner Einwurf gegen die aus dieser Theorie hervorgehenden Schlüsse 346. Der Verfasser folgert daraus das Aufhören der Polarität zwischen den elementaren Molecülen nach der Verbrennung, während diese Theorie

die Dauer derselben behauptet 347. Berzelius's Ansichten über die Elektricitäten in einem Körper werden angeführt 348. Der Verfasser stellt seine davon abweichenden Ansichten auf 349. Erklärung der chemischen Verwandtschaft 350. Die durch die chemische Einwirkung entwickelte Menge der combinativen Elektricität ist dem coërcitiven Vermögen der polarisirten Materie gleich, jedoch nicht ohne Ausnahmen 350. Bei den organischen Verbindungen findet ein anderes Verhältniss der Elektricitäten Statt 351. Verhältniss der Elektricitäten in den Molecülen unorganischer Körper 352. Die Verbindung der binären Stoffe unter sich ist nie mit Feuererscheinung begleitet 352. Bei der Verbindung zweier elementaren Körper ist dagegen die Feuererscheinung wesentlich 353. Die elektrische, zwei zusammengesetzte Atome verbindende Spannung ist eine andere als die, welche sie in ihren Elementen vereinigt hält 354. Wird durch zwei Gründe bestritten 354. Kritische Analyse des Alauns zur Begründung der Einwürfe 355. Die Kraft, welche die Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung hervorruft, ist in der combinativen Kraft der elementaren Atome zu suchen 356. Die Elemente bewahren die Polarität, die sie sich bei der Bildung der binären Verbindung angeeignet haben, auch in der möglichst grössten Zusammensetzung ihrer Verbindung 356. Daraus erklärt sich, dass die Bildung von Verbindungen zweiter und dritter Ordnung ohne Feuererscheinung geschieht 357. Aus denselben veränderten Ansichten der elektro-chemischen Theorie kann auch die bis jetzt unbekannte Ursache über das Gesetz der multiplen Proportionen in den Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung aufgehellt werden 357. Die vom Verfasser aufgestellte Hypothese ist schon früher von Berzelius auf die organischen Verbindungen angewendet worden 358.

II. Bemerkungen über die Atomengewichte der Körper, von Thomas Thomson. S. 359 — 377.

Zur genauern Bestimmung der Atomengewichte der Körper ist eine genaue Kenntniss von dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases unerlässlich 359. Bei der Analyse der atmosphärischen Luft muss dieselbe zuvor von Kohlensäure und Wasserdunst befreit werden 360. Cavendish zeigte zuerst, dass die Constitution der atmosphärischen Luft nicht wesentlich verschieden sei 360. Diess wurde von Berthollet und Davy später bestätigt 361. Dasselbe Resultat gaben Humboldt's und Gay-Lussac's Versuche 361. Gay-Lussac's Folgerung, dass sich Gase immer entweder in gleichen Verhältnissen, oder ein Volumen mit zwei oder drei oder vier Volumen des andern verbinden 361. Aus dieser Folgerung geht hervor, dass Luft nicht aus 79 Volumen Stickstoff und 21 Volumen Sauerstoff zusammengesetzt sein kann 362. Vielmehr aus 80 Volumen Stickstoff und 20 Volumen Sauerstoff 362. Der Verfasser stellte genauere Versuche darüber an 362. Beschreibung derselben

363. Resultate derselben 364. Zusammenstellung der Resultate in einer Tabelle 365. Aus allen geht das Verhältniss 80 Volumen Stickstoff und 20 Volumen Sauerstoff hervor 365. Berechnung des specifischen Gewichtes beider Gasarten 366. Anderer Chemiker Bestimmungen des specifischen Gewichtes des Sauerstoffgases 366; Kirwan's 366; Biot's und Arago's 367; Theodor de Saussure's 367. Des Verfassers Bestimmung des specifischen Gewichtes des Sauerstoffgases im Jahre 1820 368. Berzelius's und Dulong's Bestimmung des spec. Gew. des Sauerstoff- und Stickstoffgases 369. Keine dieser Bestimmungen war vollkommen richtig 369. Das Mittel aller Versuche giebt die richtige Bestimmung 370. Spec. Gew. des Stickstoffgases nach des Verfassers Bestimmung 370. Bestimmung des spec. Gew. des Schwefels 371. Und daraus das Atomengewicht des Schwefels 371. Atomengewicht der schwefligen Säure und der Schwefelsäure 372. Atomengewicht des Kohlenstoffes nach Berzelius's und Turner's Bestimmungen 372. Das spec. Gew. des Kohlenstoffes nach Biot, Arago, Berzelius und Dulong 372. Des Verfassers Bestimmung des spec. Gew. des Kohlenstoffes 373. Atomengewicht des Kohlenstoffes nach des Verfassers Bestimmung 373. Spec. Gew. des Wasserstoffgases 373. Das von Berzelius und Dulong gefundene 374. Berzelius's und Dulong's Versuche, die Bestandtheile des Wassers durch directe Zusammensetzung zu bestimmen 374. Resultat dieser Versuche 375. Atomengewicht des Stickstoffes aus dem spec. Gew. des Sauerstoff- und Stickstoffgases abgeleitet 375. Zusammensetzung des Stickstoffoxydes und Stickstoffoxyduls nach Gewicht 375. Zusammenstellung der Atomengewichte des Sauerstoffes, Schwefels, Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Stickstoffes 376.

Zur Zoochemie.

I. Analyse eines Schlangeneies, vom Freiherrn von Bibra. S. 378 — 383.

Beschreibung der Schlangeneier von boa constrictor 378. Behandlung eines Theiles des Eiweisses mit verschiedenen Körpern, Verkohlung eines andern und Lösung eines dritten im Wasser 379. Im Wasser gelöstes Schlangeneiereiweiss, so wie Hühnereiereiweiss, wurde mit mehreren Reagentien erwärmt 380. Darauf wurde Oel aus geröstetem Dotter gepresst 380. Schlangeneieröl und Hühnereieröl, beide mit Reagentien behandelt 381. Die häutige Schale des Eies mit Säuren und Alkalien behandelt 382.

II. Chemische Untersuchung eines Leberconcrements, von G. Schübler und Paul Michel. S. 383 — 395.

Anführung des Geschichtlichen 383. Eigenschaften der Substanz 384. Behandlung mit verschiedenen Körpern 385 u. 386. Völlige

Auflösung der Substanz im Sandbade und Erscheinungen dabei 386. Fernere Behandlung der rothen Substanz mit verschiedenen Körpern 387 — 391. Resultate dieser Versuche 391. Eigenschaften des dabei gefundenen rothen Farbestoffes 391. Eigenschaften des Farbestoffes, aus welchem die Gallenblasensteine der Ochsen bestehen 393. Eigenschaften des Farbestoffes der Galle und Gallensteine 393. Hauptverschiedenheiten zwischen dem rothen Farbestoffe und dem Farbestoffe der Galle und Gallensteine 394. Die Bildung der rothen Substanz wird erklärt 395.

III. Analyse eines Speichelsteines. S. 395 — 398.

1) Physikalisches Verhalten 395. 2) Chemisches Verhalten. Verhalten der Concretion gegen Auflösungsmittel 396. Behandlung mit verschiedenen Körpern 397. Bestandtheile der Concretion 398.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber die Verbindung der Wolframsäure mit den Alkalien, von E. F. Anthon. S. 399 — 406.

A. Verbindungen der Wolframsäure mit dem Kali 399 — 402. 1) Einfaches oder neutrales wolframsaures Kali 399 — 401. Darstellungsweise desselben 399. Eigenschaften des einfach wolframsauren Kalis 400. Bestandtheile des krystallisirten 401. 2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Kali 401 — 402. Darstellungsweise desselben 401. Eigenschaften desselben 401. Bestandtheile des krystallisirten 402. B. Verbindungen der Wolframsäure mit dem Natron 402 — 404. 1) Einfaches oder neutrales wolframsaures Natron 402. Darstellungsweise desselben 402. Eigenschaften und Bestandtheile des krystallisirten 403. 2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Natron 403. Darstellungsweise desselben 403. Eigenschaften desselben 403. Bestandtheile des wasserhaltigen und wasserfreien Salzes 404. C. Verbindungen der Wolframsäure mit Ammoniak 404 — 405. 1) Einfaches oder neutrales wolframsaures Ammoniak. Darstellungsweise, Eigenschaften und Bestandtheile desselben 404. 2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Ammoniak 404. Darstellungsweise, Eigenschaften und Bestandtheile desselben 405. D. Verbindungen der Wolframsäure mit dem Lithion 405 — 406. Einfach oder neutrales wolframsaures Lithion 405. Darstellungsweise und Eigenschaften 406. Zweifach oder doppelt saures wolframsaures Lithion 406. Darstellungsweise und Eigenschaften 406.

2) Beschreibung eines Ofens zur Bereitung der Strontian- und Barytsalze im Grossen, von Demselben. S. 406 — 407.

Angabe des Ofens nebst Beschreibung der Behandlung der Mineralien 406. Abbildung desselben 407.

3) Notiz über den Bitterspath aus der Umgegend von Jena, vom Prof. Suckow in Jena. S. 408 — 409.

Beschreibung der Krystalle dieses Minerals 408. Bestandtheile 409.

4) Ueber Gewinnung des Runkelrübenzuckers. S. 409—410.

In diesem Schreiben des Prof. Dr. Ficinus an den Herausgeber wird die alte Marggraf'sche Methode der Darstellung des Zuckers aus Runkelrüben in Erinnerung gebracht 409. Kurze Beschreibung dieser Methode nebst Angabe, den Alkohol vom Fuselöle zu befreien 410.

5) Ueber fette Körper, von Pelouze S. 410—415.

Bei der Einwirkung der ätzenden Alkalien auf fette Körper erhält man Glycerin 410. Zusammensetzung dieses Körpers 411. Mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Kalk behandelt, giebt glycerinschwefelsauren Kalk 411, dessen Säure Glycerinschwefelsäure ist 411. Eigenschaft des glycerinschwefelsauren Kalkes 412. Behandlung desselben mit andern Körpern 412. Chevreul's Theorie von den fetten Körpern und Aetherarten 413. Glycerin besteht in demselben Zustande und in derselben Verbindung in den Salzen und in den fetten Körpern 414. Ueber die verschiedenen Theorien der Aetherbildung, von denen drei angenommen werden 414. Die zwei ersten unterstützen die Analogie zwischen der Glycerinschwefelsäure und Weinschwefelsäure 415?

6) Ueber die Weingährung, von Cagniard-Latour. S. 415—418.

Der Grund, warum die Bierhefe, die zur Gährungserregung des Zuckers gedient hat, nicht mehr so kräftig ist 415. Frische Gallerte mit Zuckerauflösung gemischt, hat kräftigere Wirkung auf die Gährung der Mischung, als flüssige Gallerte auf eine Mischung mit Zukker 416. Mikroskopische Untersuchung des Weines von Pomard 417. Zusammenstellung der verschiedenen Beobachtungen 417.

7) Ueber eine neue Brenz-Citronensäure und über die Nomenclatur der Brenzkörper überhaupt, von S. Baup. S. 418—424.

Darstellungsweise dieser neuen Brenz-Citronensäure 418. Eigenschaften und Bestandtheile der wasserfreien und krystallisirten Säure 419. Daraus gebildete Salze und zwar Kali-, Natron- und Ammoniaksalz 420. Magnesiasalz, Bleisalz 422. Versuch, die Nomenclatur der Brenzkörper zu verbessern 423.

Siebentes Heft.

Zur Hydrologie.

I. Ueber das Wasser Neuvorpommerns, insbesondere das der Brunnen Greifswalds und der Umgegend, in geographischer, technischer, medicinisch-topogra-

phischer und diätetischer Hinsicht, so wie über den vermeintlichen Kohlensäuregehalt manches destillirten Wassers, vom Prof. Hünefeld, in Greifswald. S. 425 — 335.

Veranlassung zu dieser Abhandlung 425. Bestandtheile der meisten Brunnen Greifswalds 426. Verdampfung einer grösseren Menge eines noch unreinen Brunnenwassers und Resultate 426. Das Wasser enthält ein Ammoniaksalz 427. Der Ammoniakgehalt manches destillirten Wassers hat die Angabe veranlasst, dass es schwierig sei, das destillirte Wasser ohne freie Kohlensäure zu erhalten 427. Untersuchung einer Menge Brunnen Neuvorpommerns, in denen allen, wie in Greifswalds Brunnen, salpetersaures Ammoniak gefunden wird 428. Grund dieses Vorkommens 429. Das salpetersaure Ammoniak rührt nicht unmittelbar von meerischen Infiltrationen her 430. Temperatur der verschiedenen Brunnen 431. Verhalten des Wassers der Greifswalder Brunnen beim Kochen 432. Nachtheile dieses Wassers bei seiner Anwendung zu mancherlei technischen Zwecken 433. Das Greifswalder Wasser ist dem Zwecke, feste, trockne, gesunde Gebäude aufzuführen, sehr hinderlich 434. Es lassen sich keine Mittel anwenden, das Greifswalder Brunnenwasser trinkbarer zu machen 435.

II. Chemische Untersuchung des Canstatter Mineralwassers, nebst Bemerkungen über die verschiedenen Verfahrungsarten, die Menge des kohlensauren Gases in Sauerwässern zu bestimmen, von Joseph Rank. S. 436 — 458.

Einleitung, worin eine frühere Analyse des Canstatter Mineralwassers angeführt wird 436. Gasförmige Bestandtheile des Mineralwassers 437. Verfahrungsweise dabei 437. Aufsuchung der elastischen Kraft und der Volumina der trocknen Gasarten 438. Verschiedene Art, die Menge des kohlensauren Gases zu bestimmen 439. Erstes Verfahren 439. Zweites und drittes Verfahren 440. Viertes Verfahren 441. Fünftes Verfahren 442. Versuche mit dem Canstatter Mineralwasser, wobei ermittelt wurde, dass es kein Sauerstoffgas, wohl aber Stickgas enthält 442. Versuche zur Bestimmung des Volumens des in dem Sauerwasser enthaltenen kohlensauren Gases bei verschiedener Temperatur desselben und verschiedenem Barometerstande 443 — 445. Fernere Versuche zur Bestimmung des kohlensauren Gases unter veränderten Umständen 446 — 448. Uebersicht der Resultate 448. Fixere Bestandtheile 448. Durch angemessene Behandlung wurde bestimmt die in dem Sauerwasser enthaltene Menge Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Bittererde 449; Kali 450; Natron 451; Chlormagnium, schwefelsaures Natron, schwefelsaurer Kalk 452; kohlensaure Bittererde, schwefelsaure Bittererde. Zusammenstellung des Resultates 454. Da aber durch die Auflösungs- und Abdampfungsprocesse die Verbin-

bindungen verändert werden, so ist noch eine genauere Berechnung aufgestellt 455. Morstatt's ältere und neuere Untersuchung dieses Sauerwassers werden zusammengestellt 455. Des Verfassers ältere und neuere Untersuchung werden neben einander gestellt 456. Einzelne Bemerkungen über den gefundenen Gehalt an kohlensaurem Gase 456. Würdigung der verschiedenen Verfahrungsarten, die Menge des in Sauerwässern enthaltenen kohlensauren Gases zu bestimmen 457. Bemerkungen über die Reaction der Stoffe auf einander bei Bestimmung der Menge des kohlensauren Gases 457 u. 458. Bemerkungen über die Zusammensetzung der Mineralwasser und über das Canstatter Wasser 458.

III. Ueber einige Torfmoore in der Umgegend von Freiberg, vorzüglich über deren Wirkung als Bademittel, von W. A. Lampadius. S. 459 — 474.

Vorwort, worin die Veranlassung zu dieser Untersuchung angegeben wird 459. 1) Vorkommen des Torfes bei Kleinschirma 459. 2) Aeusseres Verhalten des Torfes 460. 3) Mechanische Zerlegung der Torfmasse 461. 4) Aufsuchung der als Bademittel wirksamen Bestandtheile in den durch die chemische Zerlegung erhaltenen Portionen der Torfmasse 462 u. 463. a) Untersuchung des Wassers, welches auf verschiedene Weise mit der Torfmasse in Verbindung gestanden hatte 464. In dem Wasser gelöste Bestandtheile 465. Quantitative Prüfung des durch die Kochung der Torfmasse mit Wasser erhaltenen Filtrats 466. Verfahren, eine grössere Menge reiner Quellsäure aus der Torfmasse darzustellen 467. b) Chemische Bearbeitung des freien Mineralmoores des Torfes von Kleinschirma 468. Noch anderweitige qualitative Versuche mit dem gepülverten Moore 469 — 471. Verfahren, um die Quellsatzsäure aufzufangen 471 und 472. 5) Resultate der vorhergehenden Untersuchungen 473 — 474.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Chemische Notizen, v. Rudolph Böttiger. S. 475—484.

I. Ueber das von Braconnot jüngst mitgetheilte Verfahren, auf Zink u. s. w. zu schreiben 475. Vermittelst einer aus essigsaurem Kupferoxyd, Salmiak und Kienruss bereiteten Tinte 475.

II. Ein Beitrag zu den sogenannten Nobilischen Farben 476—477. Eigenthümliche Erscheinungen, wenn feine Kupferspäne mit einer gesättigten Lösung des Salmiaks in Wasser überschüttet und 24 Stunden stehen gelassen werden 476 u. 477.

III. Ueber einige sehr leicht darzustellende Pyrophore 477—481. Der Verfasser ist vermittelst der Reaction organischer Säuren auf Bleiüberoxyd auf Darstellung von Pyrophoren gebracht worden 478. Oxal- und Citronensäure verhalten sich zum Bleiüberoxyde auf ähnliche Weise wie Weinsäure 478. Versuch mit Oxalsäure und Re-

sultat 478. Versuch mit Citronensäure 479. Ueber die pyrophorische Eigenschaft des weinsauren Bleioxydes 479. Auch Weinsäure, oder Citronensäure oder Zucker mit Bleiüberoxyd geglüht, hat pyrophorische Eigenschaften 480. Die Stelle des Bleiüberoxydes kann auch Bleiglätte, oder Mennige oder kohlensaures Bleioxyd vertreten 480.

IV. Ueber einige muthmaasslich neue Verbindungen des Jods mit Quecksilber und des Quecksilberjodids mit Chlorammonium 481 — 483. Der Verfasser hatte, um Jodstickstoff zu erhalten, statt des Chlorjods Quecksilberjodid angewendet, es aber auf diese Weise nicht erhalten 481. Dagegen erhielt er einen braunen Niederschlag und einen schneeweissen Körper 482. Statt des Ammoniaks wurde darauf wässerige Salmiaklösung angewendet 482. Resultate dieses Versuches 483.

V. Ueber eine auffallende Erscheinung beim Zersprengen der mit Wasser angefüllten Gläser 483. Diese Erscheinungen bestehen in feinen vollkommen linearen, von einem Puncte im Boden nach allen Seiten divergirenden Einschnitten 483.

VI. Ueber die Krystallisation des Natriums. Wurde vermittelst Terpenthinöls bewerkstelliget 484.

2) Flüchtige Bemerkungen über die Malaria und eine Pathologia animata, vom Prof. Heusinger. S. 484—487.

Richtige Ansicht von der Malaria 485. Bemerkungen über die Quelle dieser Ansicht über den organischen Stoff der Malaria 485. Dadurch wird man auf den Gedanken an ponderable und palpable organische Miasmen geführt 486. Einiger Zusammenhang dieser Ansicht mit der Pathologia animata der Alten 486.

3) Ueber die Detonation, welche erfolgt, wenn man auf schmelzenden Salpeter kohlensaures Natron schüttet und verwandte Erscheinungen, vom Prof. Hünefeld. S. 487 — 488.

Versuche mit kohlensaurem Natron und andern Salzen, von denen nur einige dasselbe Resultat gaben 487. Erklärung dieser Erscheinung 488.

Achtes Heft.

Mineralogische und metallurgische Chemie.

I. Beschreibung und Zerlegung mehrerer neuer Mineralien, mitgetheilt von Karl Hartmann. S. 489 — 516.

1) Antimon-Arseniet. Eigenschaften und Bestandtheile 489. 2) Schwefelsaurer Kalkbaryt. Vorkommen, Eigenschaften und Bestandtheile 490. 3) Baryto-Calcit. Eigenschaften und Bestandtheile 491. 4) Schwefelsaurer Baryt. Vorkommen, Eigenschaften und Bestand-

theile 491. 5) Brauner kohlensaurer Strontian 491. 6) Barythaltiger schwefelsaurer Strontian, Vorkommen 491. 7) Kalkiger kohlensaurer Baryt. Vorkommen, Bestandtheile 492. 8) Doppelt kalkiger kohlensaurer Baryt. Eigenschaften und Bestandtheile 492. 9) Raphilit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 492. 10) Polyadelphit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 493. 11) Retinalit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 493. 12) Wasserhaltiger Anthophyllit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 494. 13) Davidsonit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 495. 14) Stellit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 495. 15) Natrolith. Vorkommen, Bestandtheile 496. 16) Mesolith. Vorkommen, Bestandtheile 496. 17) Zeuxit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 496. 18 Plinthit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 497. 19) Bonsdorfit. 20) Chalilit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 498. 21) Antrimolit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 498. 22) Glottalit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 499. 23) Harringtonit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 500. 24) Levyn. Bestandtheile 500. 25) Lehuntit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 500. 26) Cluthalit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 501. 27) Erinit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 501. 28) Stilbit. Vorkommen, Bestandtheile 502. 29) Varietät des Heulandits. Vorkommen, Bestandtheile 502. 30) Krystallisirte Varietät des Brewsterits. Bestandtheile 502. 31) Varietät des Kreuzsteins 502. 32) Varietät des Apophillits. Bestandtheile 502. 33) Rhodalit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 503. 34) Neurolit. Vorkommen, Eigenschaften und Bestandtheile 504. 35) Vier Varietäten von Epidot. Vorkommen und Bestandtheile derselben 504. 36) Bytownit. Vorkommen, Eigenschaften und Bestandtheile 504. 37) Vermiculit. Eigenschaften, Bestandtheile 505. 38) Tunsit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 505. 39) Kirwanit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 505. 40) Scorilit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 506. 41) Huronit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 506. 42) Saussurit. Vorkommen, Analyse 507. 43) Gadolinit. Analyse 507. 44) Thulit. Vorkommen, Analyse 508. 45) Sillimanit. Vorkommen, Analyse 508. 46) Crucit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 508. 47) Mullicit. Vorkommen, Bestandtheile 509. 48) Titaneisen. Analyse 509. 49) Wasserhaltiges kohlensaures Eisen. Vorkommen, Eigenschaften, Analyse 509. 50) Commingtonit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 510. 51) Polylit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 510. 52) Neukirchit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 511. 53) Wasserfreies Zink-Silicat oder Williamsit. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 511. 54) Ueberschwefelblei. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 512. 55) Eisenhaltiger Wismuthglanz. Vorkommen, Eigenschaften, Bestandtheile 512. 56) Krystallisirte Varietät des Kupferglanz. Vorkommen, Analyse 512. 57) Amianthförmiger Euchroit. Eigenschaften,

Bestandtheile 513. 58) Olivenit. Analyse 513. 59) Spiessig Olivenit. Analyse 513. Einige neue amerikanische Mineralien, und zwar Boltonit, Eigenschaften, Bestandtheile, Vorkommen 514. Herrerit, Eigenschaften, Bestandtheile, Vorkommen 514. Mikrolit, Eigenschaften, Vorkommen 515. Troostit, Eigenschaften, Bestandtheile, Vorkommen 515.

II. Ueber die Behandlung des Graukupfererzes von Sainte-Marie-aux Mines durch directe Cupellation, von P. Berthier. S. 516 — 528.

Beschreibung und Silbergehalt des Erzes von Sainte-Marie 517. Beschreibung der damit vorgenommenen metallurgischen Operation 517. Dauer und Resultate der Operation 518. Producte der Arbeit 519. Analyse der Hauptproducte der Operation 520. Beschreibung und Eigenschaften derselben 520. Analyse und Behandlung des dabei erzeugten Rohkupfers 521. Bestandtheile und Beschreibung der Bleiglätte 521. Analysen des Werkbleies 523. Ausscheidung des Rohkupfers durch Einwirkung des Werkbleies 524. Versuch, den Arsenikgehalt zu finden 525. Resultat 526. Verlust an Kupfer und Blei 527. Analysen der Schlacken 528.

III. Ueber den Einfluss des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahls, von Stengel. S. 528 — 546.

Einfluss des Mangangehaltes der Eisensteine auf die Beschaffenheit des Rohstahls 529. Stahlsorten bei Verfertigung von Sensen und Operationen dabei 530. Die gefährlichsten Operationen für die Sense 530. Versuche mit verschiedenen Stahlsorten in Absicht auf das gute Bestehen dieser Operationen 531. Resultate dieser Versuche 532. Fortgesetzte Versuche mit Stahlsorten, nebst den Resultaten 533. Schwefel als die Ursache des ungünstigen Verhaltens verschiedener Stahlsorten betrachtet, aber durch Versuche durchaus nicht bestätigt 534. Versuchte Anwendung anderer Stahlsorten zur Bereitung von Sensen und Resultate 535. Die bei der Verarbeitung wahrgenommenen Eigenschaften verschiedener Stahlsorten 536. Unterschied zwischen den Märkischen und Steyerschen Stahlfrischmethoden 537. Einfluss des Kupfers auf die Beschaffenheit des Stahls 537. Untersuchung verschiedener Rohstahlsorten auf Gehalt an Kupfer 538. Resultate dieser Untersuchungen 539. Das Kupfer widersteht bei dem Rohstahlfrischprocesse der Verschlackung mehr als das Eisen 540. Untersuchung des Rohstahles auf Schwefelgehalt 541. Resultate 542. Untersuchung verschiedener anderer Rohstahlsorten auf Schwefelgehalt und Resultate 543. Untersuchung verschiedener Eisensorten auf Schwefel 543. Kennzeichen, um den Grund der Schweissbarkeit der Rohstahlsorten zu erkennen 544. Versuche mit dem Dillenburger Eisen, um seine Brauchbarkeit zu erkennen 544. Aehnliche Versuche mit dem Sie-

gemischen Eisen 545. Bei Untersuchung des Eisens auf Schwefelgehalt ist starke rauchende Salzsäure von wesentlichem Nutzen 546.

Zur Zoochemie.

I. Ueber das Verhalten des Blutroths zum Aether, und die Reindarstellung desselben, vom Prof. Hünefeld, in Greifswald. S. 547 — 549.

Erscheinungen an der Blutrothauflösung in mehr oder weniger Aether 547. Darstellung vollkommen reiner Blutrothauflösung in Aether 548. Verhalten dieser Blutrothauflösung 548. Verbindung der reinen ätherischen Blutrothauflösung mit verschiedenen Körpern 548. Darstellung und Behandlung des Aetherserums 549.

II. Fortgesetzte Versuche mit dem diabetischen Harne, von Demselben. S. 549 — 572.

Der frisch gelassene diabetische Harn reagirt sauer 550. Die schwach saure Reaction des diabetischen Harns auf Lackmuspapier verstärkt sich binnen Kurzem 550. Das spec. Gewicht und der Farbestoff des diabetischen Harnes 551. Saure Reaction desselben 552. Darstellung einer sauren krystallinischen Substanz aus demselben 552. Beschaffenheit des übrigen Aetherauszugrückstandes ausser der sauren krystallinischen Substanz 553. Ueber das Destillat eines durch die Gährung sauer gewordenen diabetischen Harnes 554. Destillirung desselben mit Schwefel- oder Phosphorsäure 555. Die saure Gährung des diabetischen Harnes producirt vorzugsweise Milchsäure 556. In welchen Fällen die Substanzen bei ihrer Säuerung Milchsäure oder Essigsäure produciren 556. Ueber den Extractivstoff des diabetischen Harnes 557. Der durch Fällung des weingeistigen Auszugs mittelst Aether erhaltene Zucker ist noch nicht ganz rein 557. Extractivstoff scheint ein steter Begleiter des Harnzuckers zu sein 558. Ueber diabetischen Zucker und dessen quantitative Bestimmung 559. Methode zur Ausscheidung des Zukkers aus dem diabetischen Harne 560. Ueber den Harnstoff des diabetischen Harnes 561. Die Fällung des Harnstoffes mittelst Salpeter- oder Kleesäure 562. Der diabetische Harn producirt viel schneller kohlensaures Ammoniak 563. Verschiedene Beschaffenheit des diabetischen Harnes in den verschiedenen Perioden der Krankheit 564. Besonders enthält der diabetische Harn im Uebergange zur Besserung cyansaures Ammoniak 565. Unterschied zwischen dem natürlichen und künstlichen Harnstoff 565. Im hohen Grade der Krankheit wird der Harnstoff im diabetischen Harn ganz oder theilweise durch Salmiak, phosphorsaures und milchsaures Ammoniak vertreten 566. Die mittlern Zustände zwischen Krankheit und Gesundheit haben auf die Mischung des Harns Einfluss 566. Morin's

Ansichten über den Harnstoff 567. Ueber die Harnsäure des diabetischen Harnes 567. Beschreibung und Behandlung derselben 567. Salze des diabetischen Harnes 568. Medicinische Betrachtungen über den Diabetes mellitus 568. Ursache des Diabetes und ihrer Einwirkung auf den Organismus 568. Zweierlei Hypothesen hinsichtlich der Folgen dieser Einwirkung 569. Heilung dieser Krankheit 569. Methode zur physisch-chemischen Prüfung des diabetischen Harnes 570 u. 571. Nachschrift 572.

III. Untersuchung eines merkwürdigen Harnsteins, von Demselben. S. 572 — 573.

Behandlung des Concrementes auf verschiedene Weise 572; besonders mit verschiedenen Körpern 573. Gehalt desselben fast nur Amylon 513.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Auszug aus dem Programme der Holländischen Societät der Wissenschaften zu Harlem, für das Jahr 1836. S. 574 — 585.

Zuerkennung der goldenen Medaille für verschiedene Denkschriften 574. Die Societät hat 11 Fragen wiederholt, und zwar in Betreff der Holzbildung 574; der detonirenden Substanzen, des Stickstoffs in den thierischen Substanzen, der Veränderung, die das Mehl der Getreidearten während des Keimens, der Vegetation und der Gährung erleidet 575; der Metamorphose verschiedener Insectenarten, der Analyse der atmosphärischen Luft 576; der Anwendung neuer Brennstoffe, der Vervielfältigung der Bäume mittelst des Oculirens und Pfropfens, der Theorie des Düngers, der Geschichte der Zugfische 577; des ringförmigen Zirkelschnittes in die Rinde der Bäume 578. Die Societät hat fünf neue Fragen aufgestellt, über Osmazom, Chlorophyll 578; die Respiration, die Eisenerze 579; die bewegende Kraft des Elektro-Magnetismus 580. Verlangte Beantwortung verschiedener anderer Fragen über das Princip der narkotischen Pflanzen, die Veränderung, welche das Wasser bei der Vegetation erleidet 580; die Anwendung des Schwefels beim Weine, die Eigenschaft einiger Pflanzen, den im Frühjahre von den Wurzeln absorbirten Saft emporzuheben, den Ursprung der nicht organischen Stoffe in einigen Pflanzen 581; das Geheimniss der Präexistenz der Keime, die wachsende Bewegung des Saftes in einigen Bäumen während des Augusts, die Reproductivkraft einiger Gliederthiere, die Ursache der Richtung von den Wurzeln der Samenkörner nach unten und der Stengel derselben nach oben 582; die Naturgeschichte des Schwefels, die verschiedenen Substanzen,

aus denen Zucker gewonnen werden kann, die fossilen Reste organisirter Körper 583; die den Holzarbeiten an den Deichen schädlichen Thiere, die verschiedenen in den Quellen der Niederlande sich vorfindenden Gasarten, die Wasserkrebse und Krabben hinsichtlich ihrer Verwandlungen 584; die Entwickelung der Algen, und die Substanzen von gleicher chemischer Constitution, aber verschiedenen physischen Eigenschaften 585.

Literatur. S. 585 — 586.

Organische Chemie.

I.

Die neuesten Forschungen über Stickwasserstoffverbindungen, zusammengestellt

von

G. W. Schablau.

In den letzten 5 Jahren haben uns die interessanten Untersuchungen von Dumas und Liebig mit einer grossen Anzahl neuer Körper nicht allein bekannt gemacht, sondern uns einen neuen Weg zu wichtigen Forschungen eröffnet. Bei der, mir während der Abwesenheit des Herrn Prof. Erdmann übertragenen Redaction dieses Journals, fand ich es für nöthig, den geehrten Lesern desselben einen Ueberblick der Gesammtforschungen zu geben.

Isolirt kennen wir bis jetzt mit Gewissheit nur eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, problematische Verbindungen kennen wir aber noch drei. Wollen wir sie hier erst aufstellen, und später dieselben näher betrachten.

Laurent vermuthet im Benzimid eine Stickwasserstoffverbindung $= N H$, diess würde also die gleichatomige, erste Stufe sein. Dumas, Liebig und Mitscherlich stellten Verbindungen dar, in denen Stickstoff mit der doppelten Wasserstoffmenge verbunden ist $= N_2 H_4$. Das Ammoniak besteht aus 2 Vol. Stickstoff mit 6 Vol. Wasserstoff $= N_2 H_6$ und das problematische Ammonium aus $N_2 H_8$. Demnach also:

1) Imid $= N H$
2) Amid $= N_2 H_4$
3) Ammoniak $= N_2 H_6$
4) Ammonium $= N_2 H_8$.

Die 3 ersten Verbindungen sind im Stande, sich mit an-

dern zusammengesetzten Körpern zu verbinden, und neue wichtige Stoffe zu bilden. Betrachten wir die Entdeckungen der Reihenfolge nach, und suchen wir zuletzt aus dem Ganzen die Schlüsse zu ziehen.

Dumas untersuchte die Zersetzungsproducte des erhitzten oxalsauren Ammoniaks. Wird diess Salz in einer Retorte für sich erhitzt, so verliert es anfangs sein Wasser, schmilzt dann, kocht auf und zersetzt sich, sich verflüchtigend. Die Vorlage enthält kohlensaures Ammoniak, Wasser und einen neuen Körper, von Dumas Oxamid genannt. Man hielt früher die Zersetzungsproducte des oxalsauren Ammoniaks für Oxalsäure, oxalsauren Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Kohle, während sie aus Oxamid, kohlensaurem Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Cyan bestehen. Das Oxamid ist schmuzig weiss, undeutlich krystallinisch, geschmacklos und ohne Reaction aus Probepapier; erhitzt in einer Retorte sublimirt es theils unzersetzt, theils wird es zerlegt in Cyan und Kohle. In der Wärme löst sich das Oxamid in Wasser auf, scheidet aber beim Erkalten unverändert ab. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht ein Gas, bestehend aus gleichem Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd; Ammoniak wird gebildet und verbindet sich mit der Schwefelsäure. Hieraus könnte man folgern, dass es aus oxalsaurem Ammoniak bestände, allein die Analyse und die Verschiedenheit beider Körper verneint diess. Kocht man Oxamid mit Kalilösung im Ueberschuss, so entweicht Ammoniak und oxalsaures Kali wird gebildet. Auch diese Erscheinung könnte uns zu obiger Ansicht verleiten. Nähmen wir an, die Schwefelsäure scheide, indem sie dem oxalsauren Ammoniak Wasser entziehe, die Verbindung; wasserleere Oxalsäure kann nicht bestehen, zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd, Ammoniak verbindet sich mit der Säure. Nähmen wir ferner an, die schwache Base Ammoniak werde von der starken Base Kali ausgetrieben, so liesse sich auch hier die Erklärung geben, und der Irrthum würde zur Wahrheit.

Die organische Elementaranalyse aber ist uns hier ein Hülfsmittel, sie zeigt uns, dass das Oxamid bestehe aus:

26,95 Kohlenstoff
31,67 Stickstoff
36,79 Sauerstoff
4,59 Wasserstoff
100,00.

Berechnen wir hieraus die Zusammensetzung nach Atomen, so erhalten wir:

2 At. Kohlenstoff = 27,08
2 - Stickstoff = 33,02
2 - Sauerstoff = 36,06
4 - Wasserstoff = 4,54
99,70.

Man betrachte also das Oxamid als bestehend aus einer neuen Stickwasserstoffverbindung, Amid = H_4 N_2 und

2 At. Kohlenoxyd = C_2 O_2

Oxamid = C_2 O_2 N_2 H_4.

Nehmen wir nun das oxalsaure Ammoniak = (N_2 H_6 + O_3 C_2) + H, so finden wir, dass es ausser dem zur Constituirung nöthigen Wasser, welches es zuerst verliert, auch aus seinen elementaren Bestandtheilen 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff verlor. Geben wir nun dem Oxamide unter prädisponirender Mitwirkung einer starken Säure oder Base Gelegenheit, sich mit 1 Vol. Wasserdampf = H_2 O zu verbinden, so wird Ammoniak und Oxalsäure wieder gebildet, letztere aber empfängt von der nach Wasser begierigen Schwefelsäure kein Wasser, und zerfällt daher, wie immer unter diesen Verhältnissen in Kohlenoxyd und Kohlensäure. Wendet man Säure an, so verbindet sich diese mit Ammoniak; wendet man Kali an, so bildet sich auf Kosten des Wassers der Kalilösung wasserhaltige Oxalsäure, und Ammoniak entweicht. Hier entscheidet also das positive oder negative Verhalten des Zersetzungsmittels über die gebildeten Producte.

Dumas betrachtete ferner den Harnstoff als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit einer doppelten Menge Amid, mithin als bestehend aus: C_2 O_2 + 2(H_4 N_2). Die Analyse des Harnstoffs, der nach Wöhler's Entdeckung aus Ammoniak und cyaniger Säure dargestellt werden kann, gab:

46,9 = 4 At. Stickstoff
19,9 = 2 - Kohlenstoff
6,6 = 8 - Wasserstoff
26,6 = 2 - Sauerstoff
100,0.

Die Gründe, die Dumas für seine Behauptung anführt, sind:

1) Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entweicht Kohlensäure aus dem Harnstoff, und schwefelsaures Ammoniak wird gebildet. Der Grund hierfür liegt darin, dass, da eine doppelte Menge Amid sich in Ammoniak umwandelt, auch 2 At. Wasser zerlegt werden müssen, von denen das Amid 4 At. Wasserstoff und das Kohlenoxyd 2 At. Sauerstoff empfängt, da nun aber im Harnstoff wie im Oxamid nur eine gleiche Menge Kohlenoxyd ist, beim Harnstoff aber 1 At. Sauerstoff mehr an das Kohlenoxyd abgegeben wird, so wird auch alles Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt. Demnach könnte man den Harnstoff als ein neutrales Amid, das Oxamid aber als ein saures betrachten, und die Formel dafür würde sein:

1) Harnstoff $= 2(N_2 H_4) + 2(C O)$
2) Oxamid $= (N_2 H_4) + 2(C O)$.

2) Wird Harnstoff mit Kali behandelt, so entsteht kohlensaures Kali und Ammoniak, und zwar nach derselben Weise, auf Kosten des Hydratwassers vom Kali. Die Menge Ammoniak entsprach genau der Stickstoffmenge des angewandten Harnstoffs. Die Bestandtheile des kohlensauren Ammoniaks geben aber genau:

19,9 Kohlenstoff } Kohlensäure
53,9 Sauerstoff }
45,3 Stickstoff } Ammoniak
9,6 Wasserstoff }
127,7.

Angewandt waren 100 Theile Harnstoff, mithin waren aufgenommen 27,7 Wasserstoff und Sauerstoff.

Durch Rechnung würde man für die Kohlensäure finden: 72,8
für das Ammoniak 56,9
129,9.

Der Unterschied ist so gering, dass er nicht in Betracht kommen kann, um so mehr, da die Menge der Kohlensäure bei beiden Resultaten genau dieselbe ist.

Kommen wir nun zu den Entdeckungen von Liebig und Wöhler über die Benzoylverbindungen, so finden wir hier einen Körper, der ein Amid der Benzoesäure ist und Benzamid benannt wird. Benzoyl mit Chlor oder Chlorbenzoyl = $C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$, wird mit reinem trocknem Ammoniakgas in Berührung gebracht; unter Erwärmen wird das Gas absorbirt, und aus dem flüssigen Chlorbenzoyl entsteht eine weisse starre Masse, bestehend aus Chlorammonium und Benzamid. Leitet man Ammoniakgas über Cyanbenzoyl, so tritt dasselbe ein, es entsteht Cyanammonium, welches sich verflüchtigt, und Benzamid bleibt zurück. Man entfernt das Chlorammonium aus dem Benzamid durch kaltes Wasser, löst das zurückbleibende Benzamid in kochendem Wasser, und lässt es aus der erkalteten Lösung krystallisiren. War das Ammoniak nicht völlig trocken, so verbindet sich ein Theil Benzoyl des Chlorbenzoyls mit dem Sauerstoff des Wassers, bildet Benzoesäure, die dann mit dem Ammoniak sich verbindet. War das Chlorbenzoyl nicht völlig durch Ammoniak zersetzt, so bildet sich beim Auflösen in Wasser aus dem Chlorbenzoyl auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers Benzoësäure, und durch den frei werdenden Wasserstoff mit dem Chlor, Chlorwasserstoff. $(C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2) + H_2 O = C_{14} H_{10} O_3$ Benzoësäure
$Cl_2 H_2$ Chlorwasserstoff.

Die Benzoësäure wirkt aber wieder zerlegend auf das Benzamid, und bildet benzoësaures Ammoniak, wobei man also stets einen Verlust von Benzamid erhält.

Das Benzamid krystallisirt in Blättern und Nadeln, nach einigen Tagen bilden sich aus diesen grosse Krystalle aus, in Form rhombischer Säulen, an welchen die scharfen Seitenkanten durch eine Fläche abgestumpft sind, und auf dieser sind die Zuschärfungen des Endes aufgesetzt. Das Benzamid schmilzt bei 115°, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer grossblättrigen krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen geräth das Benzamid ins Kochen und destillirt unverändert über; es ist leicht entzündlich, und verbrennt mit stark russender Flamme. Kaltes Wasser löst wenig davon, Alkohol und siedendes Wasser aber alles, desgleichen der siedende Aether. Ammoniak enthält es nicht, denn weder Kali entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur damit Ammoniak noch fällt es eine Eisen-

oxydlösung. Kocht man aber Benzamid mit Kalilösung, so bildet sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers Benzoësäure und Ammoniak, durch Verbindung des Amids mit 2 Atomen Wasserstoff des zersetzten Wassers.

$C_{14}\ H_{14}\ O_2\ N_2$ = Benzamid oder auch $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + N_2\ H_4$ Wasser = $H_2\ O$. Daraus wird gebildet $C_{14}\ H_{10}\ O_3$ = Benzoësäure $H_4\ N_2 + H_2$ = Ammoniak.

Wir sehen auch hier ein gleiches Verhalten des Amids gegen den Wasserstoff, wie beim Harnstoff und Oxamide. Wird ein Eisensalz mit Benzamid und Wasser erhitzt, so wird benzoësaures Eisenoxyd gebildet, nach derselben Weise. Kocht man Benzamid mit einer starken Säure, so wird ebenfalls Ammoniak und Benzoësäure gebildet. Das Benzamid besteht nach der Elementaranalyse aus:

69,816	Kohlenstoff
5,790	Wasserstoff
11,562	Stickstoff
12,832	Sauerstoff
100,000.	

Berechnet zu $C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_2$.

Die Bildung des Benzamids und Chlorammoniums aus Chlorbenzoyl und Ammoniak erklärt sich hiernach sehr leicht:

Chlorbenzoyl = $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + Cl_2$
4 At. Ammoniak = $H_{12}\ N_4$.
Gebildet werden 2 At. Chlorammonium = $N_2\ H_8\ Cl_2$
Benzamid = $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + N_2\ H_4$.

Boutron-Charlard und Pelouze analysirten das Asparagin und die Asparamsäure, welche sich in den Schösslingen des Spargels und in der Altheewurzel finden, und gelangten zu den Resultaten, dass das Asparagin ein natürliches Amid der Aspartsäure sei. Die Bereitung des Asparagins aus den Spargel- oder Altheewurzeln durch kaltes Wasser ist bekannt. Das Asparagin wird durch Kochen mit Wasser und Alkalien in aspartsaures Ammoniak verwandelt. Das Asparagin besteht nach der Analyse aus:

38,70	Kohlenstoff	= 8 At.
6,38	Wasserstoff	= 16 -
22,11	Stickstoff	= 4 -
32,65	Sauerstoff	= 5 -
99,84.		

Die Formel ist demnach = $C_8\ H_{16}\ N_4\ O_5$.

Wird Asparagin mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht, so entweicht Ammoniak und aspartsaurer Baryt wird gebildet. Scheidet man den Baryt aus der noch heissen Lösung durch Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten die Aspartsäure in kleinen, seidenartig glänzenden, perlmutterartig glänzenden Krystallen aus. Die Säure schmeckt säuerlich, enthält kein Krystallwasser und besteht aus:

38,71 Kohlenstoff	=	8 At.
5,32 Wasserstoff	=	14 -
11,40 Stickstoff	=	2 -
44,57 Sauerstoff	=	7 -
100,00.		

Die Sättigungscapacität der Aspartsäure in ihrem Salze zeigt, dass dieselbe 1 Atom Wasser enthalte, sie besteht daher aus:

$C_8 H_{13} N_2 O_6$ = Aspartsäure
$H_2 O$ = Wasser.

Gehen wir von dem analogen Benzamid und Oxamid aus, und vergleichen wir das Resultat der Behandlung des Asparagins mit Baryt, so finden wir, dass das Amid durch Wasserzerlegung Ammoniak und Aspartsäure bilde.

Asparagin oder besser Asparamid = $(C_8 H_{12} N_2 O_5 + N_2 H_4)$
Wasser = $H_2 O$.
Daraus entsteht Ammoniak = $H_2 + N_2 H_4$
Aspartsäure = $H_{12} C_8 N_2 O_6$.

Asparamid, nur mit Wasser gekocht, wird in aspartsaures Ammoniak verwandelt, denn während es vorher auf Silber und Bleisalze nicht reagirte, fällt es jetzt dieselben, und entwickelt mit Kali in der Kälte Ammoniak.

Gegen diese interessanten Untersuchungen von Pelouze und Boutron-Charlard erwidert Liebig, dass die Analyse des Asparamids nicht richtig gemacht sei, dass dasselbe beim Trocknen 12,133 Wasser verliere, und bestehe aus:

36,55 Kohlenstoff	=	C_8
21,17 Stickstoff	=	N_4
6,21 Wasserstoff	=	H_{16}
36,07 Sauerstoff	=	O_6.

Das wasserhaltige besteht nach Liebig aus:

32,351 Kohlenstoff	=	C_8
18,734 Stickstoff	=	N_4
6,844 Wasserstoff	=	H_{20}
42,021 Sauerstoff	=	O_8.

Demnach enthielte das Asparamid zwei Atome Krystallwasser. Nach Liebig besteht die Aspartsäure aus:

36,122 Kohlenstoff = C_8
10,421 Stickstoff = N_2
5,377 Wasserstoff = H_{14}
47,769 Sauerstoff = O_8.

Sie enthält im krystallisirten Zustande 2 At. Wasser, denn die an Bleioxyd gebundene Säure besteht aus:

42,16 Kohlenstoff = C_8
12,20 Stickstoff = N_2
4,37 Wasserstoff = H_{10}
41,27 Sauerstoff = O_6.

Rechnet man der wasserfreien Aspartsäure 2 Atome Ammoniak hinzu, so hat man das wasserfreie Asparamid. Die Zerlegung des Asparamids in Ammoniak und Aspartsäure findet also schon durch das Krystallwasser des Asparamids Statt. Hieraus schliesst Liebig, dass man dieses Amid nicht denen zugesellen dürfe, die erst des fremden Wassers und der Mitwirkung der Basen und Säuren zur Ammoniakbildung bedürften, und hält das Asparamid für ein wasserleeres, sauerstoffsaures Ammoniaksalz. Es enthält zwar, wie die Ammoniaksalze, im krystallisirten Zustande die Menge Wasser, die es als Ammoniaksalz haben müsste, jedoch kann es diess ohne Zersetzung verlieren, was die Ammoniaksalze nicht können.

Die Untersuchungen von Felix d'Arcet über die Bernsteinsäure, haben uns endlich ein viertes Amid kennen gelehrt, das Succinamid *).

Lässt man trocknes Ammoniak auf wasserfreie Bernsteinsäure wirken, so bildet sich Wasser, und ein weisser, schmelzbarer Körper unter Wärmeentwickelung. Dieser weisse Körper ist flüchtiger als Bernsteinsäure, geschmolzen erstarrt er beim Erkalten in regelmässigen Rhomben, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Mit Kali erhitzt bildet sich Ammoniak und Bernsteinsäure. Die Analyse gab:

48,88 = 4 At. Kohlenstoff
5,95 = 5 - Wasserstoff
14,82 = 1 - Stickstoff
30,35 = 2 - Sauerstoff.

*) Annales de chim. et de phys. I. 68. p. 282.

Bernsteinsäure besteht aus: $C_4 H_4 O_3$. Kam hierzu Ammoniak, so verlor es wie immer 2 At. Wasserstoff, die sich mit einem Atom des Sauerstoffs der Säure verbanden; mithin kämen der Bernsteinsäure 1 At. Stickstoff und 2 At. Wasserstoff hinzu, und sie verlor 1 At. Sauerstoff.

Bernsteinsäure $C_4 H_4 O_3$ Ammoniak $N H_3$

Succinamid $= C_4 H_5 O_3 N$ Wasser $H_2 O$.

Löst man die Lösung des krystallisirten Succinamids in Wasser, so erhält man schöne Krystalle, die 1 At. Wasser enthält. Da diese Verbindung also nur die Verbindung H N enthält, so ist es ein Imid.

Diesen Verbindungen reihen sich diejenigen an, die Dumas und Péligot aus dem oxalsauren Methylen und aus dem Oxaläther, mittelst trocknen Ammoniakgases dargestellt hat *).

Man leitet über reinen Oxaläther in einer tubulirten Retorte trocknes Ammoniak so lange, bis nach einer mässigen Erwärmung alles fest geworden ist, presst dann die feste Masse zwischen Papier aus, löst sie in Alkohol und lässt sie krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind glänzend weisse, seidenartig glänzende Blättchen, werden in heissem Wasser zersetzt, schmelzen unter 100°, sind bei 220° unzersetzt flüchtig und sublimiren sich in schönen strahlenförmigen Blättchen. Nach der Analyse besteht die Masse aus:

41,50 = 4 At. Kohlenstoff
6,06 = 7 - Wasserstoff
11,81 = 1 - Stickstoff
40,63 = 3 - Sauerstoff.

Das berechnete Resultat entspricht zwei verschiedenen Formeln:

1) $C_2 O_3 + C_2 H_4 + N H_3$ = neutrales oxalsaures Ammoniak-Kohlenwasserstoff.

2) Man kann es auch betrachten als Oxamid mit Oxaläther

$= C_2 H_4 N_2 O_2$

Oxaläther $= C_2 O_3 + C_4 H_6 + H_2 O$

$C_8 H_{14} O_6 N_2$, welches 2 Atomen des analysirten Körpers entspräche. Dumas nennt diesen Körper Oxamethan **).

*) Poggendorff's Annalen XXXI. S. 440.

**) Poggendorff's Annalen XXXVI. S. 127.

Wird die dem Oxaläther entsprechende Verbindung der Oxalsäure mit dem Methylen auf dieselbe Weise wie der Oxaläther mit trocknem Ammoniakgase behandelt, so verbindet sich beim Erwärmen des oxalsauren Methylens eine feste Masse, die zuletzt zu Krystallen erstarrt. Aufgelöst in siedendem Alkohol krystallisirt der neue Körper in perlmutterartig glänzenden Würfeln. Die Analyse des Körpers gab:

Kohlenstoff = 35,0 = C_6
Wasserstoff = 5,0 = H_{10}
Stickstoff = 13,9 = N_2
Sauerstoff = 46,1 = O_6.

Man kann diese Formel zerlegen in:

Oxamid = $C_2 H_4 O_2 N_2$
Oxalsaures Methylen = $(C_2 H_4 + O H_2) + (C_2 O_3)$.

Dumas nennt diesen Körper Oxamethylen.

Demnach könnte man diese Körper als Doppelsalze des Amids betrachten, und die Ansicht gewinnt einige Wahrscheinlichkeit durch die Doppelsalze des Ammoniaks.

Noch erwähnt Dumas eines Körpers, der mit dem Harnstoffe Analogie habe, und betrachtet ihn als eine analoge Verbindung *). Bringt man Chlorkohlenoxydäther mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Berührung, so entsteht eine so heftige Reaction, dass die Mischung siedet, selbst detonirt. Es entsteht Chlorammonium und eine neue Substanz, die bei 100° C. schmilzt, flüchtig ist und bei 108° unverändert überdestillirt, wenn sie trocken ist. Ist Wasser zugegen, so wird Ammoniak entbunden, und ein Theil des neuen Körpers zersetzt. Aufgelöst fällt der Körper die Silbersalze nicht, was für die Abwesenheit des schon gebildeten Ammoniaks spricht. Die Analyse gab:

40,5 = C_3 Kohlenstoff
7,9 = H_7 Wasserstoff
15,6 = N Stickstoff
36,0 = O_2 Sauerstoff.

Die Formel kann sein: kohlensaurer Ammoniak-Kohlenwasserstoff = $C_4 H_8 + N_2 H_6 + C_2 O_4$, wenn man 2 At. nahm. Kann aber auch betrachtet werden als Kohlensäureäther und Harnstoff = (C. O. $N_2 H_4$) + Kohlensäureäther = $C O_2 + C_4 H_8 + H_2 O$, und wurde deshalb von Dumas Ure-

*) Poggendorff's Annalen XXXI, 645.

than genannt. Vom Methylen will er eine analoge Verbindung dargestellt haben, beschreibt und analysirt sie jedoch nicht näher.

Fassen wir nun die Resultate dieser Arbeiten näher ins Auge, so möchten wir zu folgenden Schlüssen gelangen:

1) Amid ist eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, die aus Ammoniak und einer organischen Säure auf die Weise erzeugt wird, dass die Säure 1 At. Sauerstoff verliert, und diese sich mit 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks verbindet.

2) Es giebt natürliche Amide in Pflanzen und Thierstoffen.

3) Amide werden durch Kochen mit Wasser und Kalk oder Säure in Ammoniak und in die Säure umgewandelt, aus welcher sie durch Ammoniak gebildet wurden.

4) Amide sind indifferente Körper, und gewiss theilen viele andere thierische oder vegetabilische Producte die Art ihrer Zusammensetzung mit den Amiden.

5) Aus den zersetzten Amiden bilden sich Ammoniak und Säuren auf Kosten des Wasserstoffs und Sauerstoffs von zerlegtem Wasser.

6) Die Amidverbindungen können als neutrale, saure und Doppelsalze betrachtet werden.

Stellen wir uns die bekannten Amidverbindungen zusammen, so haben wir:

1) Amide in der gleichatomigen Zusammensetzung neutraler Salze:

a) Harnstoff $= 2(N_2 H_4) + 2(C O)$

b) Benzamid $= (N_2 H_4) + C_{14} H_{10} O_2$

c) Asparamid $= (N_2 H_4) + C_8 H_{12} O_5 N_2$.

2) Amide mit der Zusammensetzung saurer Salze:

a) Oxamid $= (N_2 H_4) + 2(C O)$.

3) Amide in der Form der Doppelsalze:

a) Oxamethan $(N_2 H_4 + O_2 C_2) + (C_2 O_3 + C_4 H_{10} O)$

b) Oxamethylan $(N_2 H_4 + O_2 C_2) + (C_2 H_4 + H_2 O) + (C_2 O_3)$

c) Urethan $(N_2 H_4 + C O) + (C_4 H_{10} O + C O_2)$

d) Urethylan.

Von den Imiden kennen wir, ausser dem früher angeführten Succinamid, welches Succinimid ist, noch das von Laurent entdeckte Benzimid, Naphthalimid.

Man erhält das Benzimid aus den bittern Mandeln durch

Destillation mit Wasser, auf die, in einer der spätern Abhandlungen über Benzoësäure, anzugebende Weise. Es ist eine weisse, geruchlose, flockig, perlmutterartig glänzende Masse, die aus kleinen Nadeln und Blättchen besteht. Die Analyse giebt die Zusammensetzung:

74,99 = C_{14} Kohlenstoff
4,80 = H_{11} Wasserstoff
14,02 = O_2 Sauerstoff
6,19 = N Stickstoff.

Kann in folgende Formel gebracht werden:

Benzoësäure — 1 At. O	=	C_{14} H_{10} O_2
Imid	=	H N
Benzimid	=	C_{14} H_{11} O_2 N.

Erhitzt man Benzimid mit Schwefelsäure und Wasser, oder mit einer Kalilösung, so bildet sich ebenfalls Ammoniak und Benzoësäure, dasselbe durch Erhitzen mit Salpetersäure und Alkohol.

Stellen wir das Succinimid daneben, so bilden wir die Formel:

Bernsteinsäure — 1 At. O	=	C_4 H_4 O_2
Imid	=	H N
Succinimid		C_4 H_5 O_2 N.

Sollte es uns nicht auffallen, dass alle vegetabilischen Salzbasen in ihrer Zusammensetzung 2 At. Stickstoff enthalten? Denken wir nur daran, dass dieselben zum Theil im Stande sind, unter Einwirkung gewisser Verhältnisse, Ammoniak zu liefern, wie z. B. das Coniin es schon sehr leicht thut, was sie doch nicht schon gebildet enthalten, so möchte sich uns wohl die Vermuthung aufdrängen, dass es Amidverbindungen sein könnten.

Ueber das Naphtalimid in der folgenden Abhandlung von Laurent.

II.

Ueber Naphtalinsäure und ihre Verbindungen,

von

AUG. LAURENT.

(Annales de chimie et de physique T. LXI. p. 113.)

Bereitung der Naphthalinsäure.

Man bringt chlorwasserstoffsaures Chlornaphtales in eine Retorte, und thut das 4- oder 5fache seines Gewichts gewöhnlicher Salpetersäure hinzu, bringt das Ganze alsdann zum Sieden, wobei sich salpetrige Säure entwickelt. Die Einwirkung geschieht sehr gelinde, so dass man fast einen Tag für 15 — 20 Gramme bedarf. Die Auflösung dampft man bis zur Trockne ab, um den grössten Theil der Salpetersäure zu verjagen, und erhält dann eine krystallisirte Masse, die verworren aussieht, und mehr oder minder gelb ist.

Jetzt giesst man eine hinreichende Menge Wasser in die Retorte und lässt diess sieden, bis der grösste Theil des Rückstandes aufgelöst ist; gewöhnlich bleibt eine kleine Menge einer braunen Masse zurück, welche vielleicht mit einer kleinen Menge des nicht zersetzten chlorwasserstoffsauren Chlornaphtales vermischt ist. Die siedende Flüssigkeit wird filtrirt und setzt nach dem Erkalten perlmutterartige Blättchen in verschiedenen Gruppen ab.

Die Mutterlauge wird abgegossen, verdampft und liefert nach dem Erkalten von neuem Krystalle. Die letzte Mutterlauge kann man mit dem unlöslichen Rückstand mischen, und von neuem mit siedender Salpetersäure behandeln, wodurch man denn noch wieder Krystalle erhält.

Die auf diese Weise erhaltene Naphtalinsäure ist etwas röthlichgelb; um sie zu reinigen, muss man sie entweder von neuem auflösen und krystallisiren oder sublimiren. Um diess letztere zu bewerkstelligen, schüttet man die Säure in eine Porcellanschaale und bedeckt diese mit einer Glasschaale, in welche man kaltes Wasser giesst, erhitzt dann die untere Schaale und erhält die Säure in weissen, schönen Nadeln krystallisirt. Wenn indessen diese Nadeln in die untere Schaale zurückfallen, so muss man sie von Zeit zu Zeit entfernen. Die Arbeit ist langwierig, und es liesse sich vielleicht diese Arbeit besser in einer Retorte abmachen.

Sublimirte Naphtalinsäure.

Diese ist weiss, in langen Nadeln, ähnlich dem Federbarthe; diese sind 4seitige Prismen, deren Durchschnitt einen Rhombus oder ein schiefwinkliges Parallelogramm darstellt, gleicht sehr der Benzoësäure, und es ist schwer sie von derselben ohne Versuche zu unterscheiden. Erhitzt schmilzt die Säure bei 105°, nach dem Erkalten bildet sie eine faserige Masse; stark erhitzt verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung, und verbreitet weisse, leicht stechend riechende Dämpfe; nähert man sie einem brennenden Körper, so entzündet sie sich, und brennt mit einer weissen, russenden Flamme. Unveränderlich an der Luft, verflüchtigt sie sich ein wenig, wenn sie in verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird, denn die Wände desselben bedeckten sich mehrere Male mit einem leichten krystallinischen Pulver. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach und nicht unangenehm. Trocken verändert sie das Lackmuspapier nicht, feucht röthet sie es stark; ist wenig löslich in kaltem Wasser, weit mehr in siedendem, Alkohol und Aether lösen sie leicht auf, Chlor nicht, Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie ohne Veränderung auf. Der Analyse unterworfen geben 0,400 der Säure:

0,936 Kohlensäure die	0,25881	Kohlenstoff
0,086 Wasser, das	0,00954	Wasserstoff enthält.
Sauerstoff	0,13165	
	0,40000.	

Diesem entsprechen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 764,37	64,26	64,70
H_4	= 24,94	2,10	2,38
O_4	= 400,00	33,64	32,92
	1189,31.	100,00.	100,00.

Diese ist wasserleere Säure.

Naphtalinsäurehydrat.

Diese Säure erhält man durch Verdampfen einer wässerigen Lösung. Die Analyse giebt von 0,500:

1,070 Kohlensäure, welche	0,29386	Kohlenstoff
0,140 Wasser, welches	0,01554	Wasserstoff enthält.
Sauerstoff	0,18860	
	0,50000.	

Diesem entsprechen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 764,37	58,72	59,172
H_8	= 37,43	2,87	3,108
O_5	= 500,00	38,41	37,720
	1301,80.	100,00.	100,000.

Diess entspricht einem Atome wasserleerer Säure und 1 At. Wasser, oder $C_{10}\ H_4\ O_4 + H_2\ O$.

Naphtalinsaure Verbindungen (Naphtalates).

Die alkalischen Naphtalate sind sehr löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, die der alkalischen Erden sind weniger löslich. Die Verbindungen des Bleies und Silbers sind unlöslich, indessen wird doch das Waschwasser durch Salzsäure und Schwefelsäure ein wenig getrübt. Die meisten Verbindungen besitzen die Eigenthümlichkeit, sich beim Erhitzen unter der Form eines schwarzen Glases ausserordentlich aufzublähen, zugleich entweicht eine eigenthümliche krystallinische Masse. Sind sie auflöslich und aufgelöst, selbst wenig concentrirt, so kann man sie durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, an dem weissen Niederschlage erkennen, der in Nadeln krystallisirte Naphtalinsäure ist. Hierin gleicht sie vorzüglich der Benzoësäure, indessen kann man sie sehr leicht durch die Verbindung mit Ammoniak unterscheiden, mit welchem die Naphtalinsäure ein eigenthümliches und charakteristisches Salz liefert.

Man bereitet die Salze entweder unmittelbar oder durch Doppeltwahlverwandtschaft.

Kalinaphtalat.

Diess Salz ist sehr auflöslich in Wasser, schwer krystallisirt zu erhalten, und muss daher die Auflösung bis zur Trockne verdampft, und dann mit Aether versetzt werden. Es bleiben dann perlmutterglänzende Blättchen zurück, welche getrocknet aus einem Atom Basis und einem Atom Säure bestehen.

$$C_{10}\ H_4\ O_4 + K\ O.$$

Natronnaphtalat.

Ein in Wasser sehr lösliches Salz; wenn die Auflösung einer freiwilligen Verdampfung überlassen wird, so bedeckt sie sich mit einer Salzrinde, und verhindert die Verdunstung des Restes. In siedendem Alkohol gelöst, krystallisirt es nach dem

Erkalten in Plättchen, und besteht aus gleiche Mengen Basis und Säure.

Barytnaphtalat.

Zersetzt man eine neutrale gesättigte Lösung des naphtalinsauren Ammoniaks mit einer gleich gesättigten Chlorbariumlösung, so schlägt sich Baryumnaphtalat nach einigen Augenblicken in Form weisser Plättchen nieder, die im Ueberschuss von Wasser löslich sind. Kalknaphtalat ist dem Barytnaphtalat ähnlich. Schwefelsaure Magnesia wird nicht durch Ammoniaknaphtalat gefällt.

Zinknaphtalat.

Ein in Wasser nur wenig lösliches Salz; wenn man die Auflösung verdampft, so setzt sich das Salz in Form eines krystallinischen Pulvers ab. Erhitzt zersetzt es sich aufblähend, und entwickelt zugleich ein Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Man bereitet es aus kohlensaurem Zinkoxyde und Naphtalinsäure.

Bleinaphtalat.

Zersetzt man eine siedende Bleilösung mit einer genugsam verdünnten, siedenden Lösung des Ammoniaknaphtalats, so erhält man einen schön krystallisirten Niederschlag in silberglänzenden Plättchen, der aus gleichen Atomen Basis und Säure besteht.

Silbernaphtalat.

Man bereitet diess Salz, indem man zwei siedende Lösungen des Ammoniaknaphtalats und salpetersauren Silberoxyds vermischt. Es schlägt sich das Salz in schönen weissen Plättchen nieder.

Ich versuchte es zwei Mal diese in einer porcellanenen Schaale zu erhitzen, und beide Male zersetzte es sich mit reissender Schnelligkeit, und blähte sich im wahren Sinne in Form einer weissen Glasmasse auf, indem es den Rand der Schale überstieg, weshalb ich denn auch nicht die atomistische Zusammensetzung dieses Salzes erforschen konnte.

Dreiviertel = naphtalinsaures Ammoniak.

Ueberlässt man eine neutrale und selbst eine alkalische

Lösung des naphtalinsauren Ammoniaks der freiwilligen Verdampfung, so zersetzt sich die Basis allmählig und man erhält stets ein saures Salz, welches durch die Schönheit seiner Krystallisation bemerkenswerth ist. Es stellt ein an der Basis rhomboidalisches Prisma dar und besitzt eine der Basis parallele Spaltung. Mittelst eines Messers kann man eben so dünne Platten, wie beim Marienglase abspalten. Auch findet man es in Form sechsseitiger und prismatischer Platten selbst in Form von vollkommenen Oktaedern mit drei rhomboidalischen Grundflächen. Unveränderlich an der Luft, röthet es das Lakmuspapier sehr stark; in einer Röhre erhitzt, schmilzt es und zersetzt sich ohne Rückstand, zerfällt in Ammoniak, Wasser und ein neues Amid, welches sich in dünnen Blättern sublimirt.

Das analysirte Salz gab 1) von 0,400:

0,754 Kohlensäure, welche	0,20845	Kohlenstoff
0,176 Wasser, welches	0,01953	Wasserstoff enthält
Sauerstoff und Stickstoff	0,17202	
	0,40000.	

2) 0,500 gaben

0,925 Kohlensäure, welche	0,25577	Kohlenstoff
0,223 Wasser, welches	0,02475	Wasserstoff enthält
Sauerstoff und Stickstoff	0,21948	
	0,50000.	

0,315 naphtalinsaures Ammoniak mit Kupferoxyd verbrannt, gab 25 Cubikcentimeter Stickstoff bei 20° und 0,753 Barometerhöhe. Diese entsprechen bei 22°, 5° und 0° und 0,760 Barometerhöhe, 0,0285 gr. oder 9,06 p. C. Stickstoff.

	Gefunden.			
	Ite und IIte Analyse		Mittlere Zahl.	
Kohlenstoff	52,11	52,20	52,16 = C_{20} =	1528,74
Wasserstoff	4,88	4,48	4,65 = H_{21} =	131,04
Sauerstoff	33,95	34,30	34,12 = O_{10} =	1000,00
Stickstoff	9,06	9,03	9,07 = N_3 =	265,53
	100,00.	100,01.	100,00.	2925,31.

Dies entspricht folgender Formel:

$2(C_{10}H_4O_4 + \frac{3}{2}(N_2H_6 + 2(H_2O)$ oder $4(C_{10}H_4O_4) + 3(N_2H_6 + 4(H_2O)$.

Es stellt also neutrales naphtalinsaures Ammoniak dar, welches ein Viertel seiner Basis verloren hat.

Naphtalimid.

Erhitzt man in einer Retorte Ammoniaknaphtalat, so ent-

wickelt sich Wasser und Ammoniak, Naphtalimid sublimirt sich und es bleibt nichts im Kolben zurück. Die farblose Substanz ist geschmack- und geruchlos, erhitzt schmilzt sie, nach dem Erkalten erstarrt sie zu einer fasrigen Masse. Noch mehr erhitzt siedet sie und bildet Dämpfe, die sich in krystallinischen Blättchen verdichten. Sie ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst ein wenig davon auf, aus der Auflösung krystallisirt es in seiden-glänzenden Nadeln. Schwache und verdünnte Säuren scheinen ohne Einwirkung auf die Substanz, Chlor greift sie auch nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Hitze auf. Verdünnt man die Lösung mit Wasser und lässt sie erkalten, so krystallisirt Naphtalinsäurehydrat heraus.

Concentrirte, alkoholische Kalilösung entwickelt daraus Ammoniak beim Sieden; sättigt man das Kali mit Schwefelsäure, so sublimirt sich beim Erhitzen des trocknen Salzes, Naphtalinsäure. Die Analyse gab:

1) von 0,400
   0,933 Kohlensäure, welche 0,2580 Kohlenstoff enthällt.
   0,120 Wasser, welches 0,0135 Wasserstoff —
2) von 0,400
   0,935 Kohlensäure, welche 0,2585 Kohlenstoff enthällt,
   0,100 Wasser, welches 0,0111 Wasserstoff —
3) von 0,400
   0,938 Kohlensäure, welche 0,2593 Kohlenstoff enthällt.
   0,115 Wasser, welches 0,0127 Wasserstoff —

Die dritte Analyse ist mit, aus Wasser krystallisirter Säure gemacht, und wir können annehmen, dass es Säurehydrat war. Um den Stickstoff zu bestimmen, bediente ich mich meiner sehr unvollkommenen Instrumente; allein bei der Analyse des Ammoniaknaphtalats, bediente ich mich des Dumas'schen Apparats.

Von zwey Analysen gab mir die eine 8,80 und die andere 9,00 p. C. Stickstoff:

		Berechnet		Gefunden		
				1)	2)	3)
Kohlenstoff	10 Atome =	764,37	64,55	64,50	64,63	64,82
Wasserstoff	5 - =	31,20	2,64	3,37	2,77	3,17
Sauerstoff	3 - =	300,00	25,34	23,23	23,70	23,11
Stickstoff	1 - =	88,52	7,47	8,90	8,90	8,90
		1184,09.	100,00.	100,00.	100,00.	100,00.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

$C_{10}\ H_4\ O_3 + H\ N$, welches eine dem Benzimid und Succimid analoge Verbindung ist. Sie entspricht auch dem Binaphtalat des Ammoniaks.

Diese Formel erklärt sehr gut die Resultate, die man bei Destillation des naphtalinsauren Ammoniaks erhält; es zersetzt sich in Wasser, Ammoniak und Naphtalimid, wie folgende Berechnung zeigt.

$$\begin{aligned} C_{20}\ H_8\ O_8 + H_9\ N_3 + H_4\ O_2 &= \text{Ammoniaknaphtalat.} \\ - H_3\ N - H_4\ O_2 &= \text{Ammoniak u. Wasser.} \\ - O_2 - H_4 &= \text{Wasser.} \\ \hline C_{20}\ H_8\ O_6 + H_2\ N_2 &= 2 \text{ At. Naphtalimid.} \end{aligned}$$

Unter Einfluss der Säuren und Basen zersetzt sich das Wasser und erzeugt Ammoniak und Naphtalinsäure.

Naphtalinsäure-Aether.

Lässt man in einer Retorte eine Mischung aus Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Naphtalinsäure sieden, so erhällt man gegen das Ende der Destillation eine oelige Substanz, die in der Retorte zurückbleibt; sie ist schwerer wie Wasser. Ich hatte nicht genug davon, um die Eigenthümlichkeiten dieser Substanz, zu untersuchen, aber ich setze voraus, das es Naphtalinäther sei. Man erhält die Naphtalinsäure, wenn man chlorwasserstoffsaure Chlornaphtalese mit Salpetersäure behandelt. Diese führt folgende Formel:

$$C_{20}\ H_{12}\ Cl_4 + H_4\ Cl_4.$$

Nimmt man $H_8\ Cl_8$ fort und setzt an dessen Stelle 8 At. Sauerstoff, so hat man wasserleere Naphtalinsäure. Diese Erklärung bestätigt auf eine merkwürdige Weise die Theorie der abgeleiteten Radicale, welcher ich schon in einer andern Abhandlung erwähnt habe. Man sieht leicht ein, dass, weil dem Radicale $H_4\ Cl_4$ entgegen sind, so muss an dessen Stelle sein Aequivalent O_4 zu stehen kommen und so wird das Radical der Naphtalinsäure $= C_{20}\ H_8\ O_4$ gebildet. Setzt man an die Stelle der Chlorwasserstoffsäure ihr Aequivalent O_4 und fügt diess dem Radicale hinzu, so erhält man die Naphtalinsäure, die ausgedrückt wird durch:

$$C_{20}\ H_8\ O_4 + O_4.$$

Chlorwasserstoffsaures Chlornaphtales schliesst zwei Aequi-

valente Säure ein, desshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass sein Radical C_{20} ebenfalls 2 Aequivalente einschliesst. Diese Wahrscheinlichkeit wird vermehrt durch die Zusammensetzung einer ähnlichen Verbindung des Nitronaphtales, welches ebenfalls 2 Aequivalente Säure enthält, nämlich:

$$(C_{20}\ H_{12}\ O_2) + 2(N_2\ O_3).$$

Aber diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Umwandlung des chlorwasserstoffsauren Chlornaphtales in Naphtalinsäure, zur Gewissheit, weil diese unter der Form von C_{20} 2 Atome einer Basis sättigt.

Desshalb können alle Verbindungen der Naphtaline, welche $C_{20} + H_{12}$ enthalten, getheilt und durch C_{10} repräsentirt werden. Wir haben demnach folgende Formeln:

Chlorwasserstoffsaures Chlornaphtales	$C_{10}\ H_8\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$.
Nitronaphtales	$C_{10}\ H_8\ O + N_2\ O_3$.
Naphtalinsäure	$C_{10}\ H_4\ O_2 + O_2$.

Die Bereitung der Naphtalinsäure ist ähnlich der Essigsäure, die man erhält, wenn holländische Flüssigkeit dem Einflusse des Wassers und des Sonnenlichts ausgesetzt wird, denn:

$$C_4\ H_8\ Cl_2 + H_2\ Cl_2 = \text{holländische Flüssigkeit.}$$
$$- Cl_2 - H_2\ Cl_2$$
$$+ O + O_2$$

$$= C_4\ H_8\ O + O_2 = \text{Essigsäure,}$$

in dem nämlich Aequivalent für Aequivalent eintritt. Aehnlich ist noch die Umwandlung des Chloroforms in Ameisensäure. Das Chloroform $= C_2\ Cl_4 + H_2\ Cl_2$ wechselt mit Cl_4 sein Aequivalent $H_2\ O$, und $H_2\ Cl_2$ gegen sein Aequivalent O_2, giebt dann $C_2\ H_2\ O + O_2$ = Ameisensäure.

Unorganische Chemie.

I.

Chemische Analyse des Tabashir *),*

von

THOMAS THOMSON,
M. D., Königlichem Professor der Chemie an der Universität zu Glasgow.

(Aus Records of general Science by Robert D. Thomson Nro. XIV, Februar 1836 S. 132.)

Nachdem ich kürzlich ein sehr schönes Exemplar von Tabashir von Calcutta erhalten hatte, wurde ich natürlich bewogen einige Versuche über seine chemische Zusammensetzung zu machen.

Es ist hinlänglich bekannt, dass der Tabashir eine Concretion ist, die in den Knoten des Bambusrohres gefunden wird, dass derselbe schon lange in Hindostan und im Osten in der Medicin angewendet worden ist, dass er sehr geschätzt und dass er zu einem beträchtlichen Preise verkauft wird. Die erste gute Beschreibung desselben lieferte D. Russel und machte sie in the Philosophical Transactions vom Jahre 1790 S. 273 bekannt. Das der königlichen Societät vom D. Russel vorgelegte Exemplar wurde dem D. Smithson zur chemischen Untersuchung übergeben. Eine Reihe, sehr ins Einzelne gehender, genauer und vollständiger Versuche wurde von diesem scharfsinnigen und vollendeten Naturforscher in the Philosophical Transactions vom Jahre 1791 S. 368 bekannt gemacht, woraus erhellte, dass der Tabashir aus Kieselerde, die fast in einem Zustande von Reinheit sich befindet zusammengesetzt ist.

*) Siehe Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie B. II. S. 77. B. XVII. S. 213.

Im Jahre 1806 wurde von Humboldt und Bompland ein Exemplar von Tabashir Fourcroy und Vauquelin übergeben. Diese Chemiker unterwarfen denselben der Analyse, zogen aus demselben 70 Procent Kieselerde zugleich mit ein wenig Kalk, und machten den Schluss (obgleich es keine leichte Sache ist, den Beweis davon einzusehn), dass der von ihnen untersuchte Tabashir eine Zusammensetzung von 70 Theilen Kieselerde und 30 Theilen Kali sei. Im Kali war aber die vegetabilische Substanz mit inbegriffen, die, wie sie zeigten, derselbe enthält, so wie auch das Wasser, dessen Quantität zu bestimmen, sie, wie es scheint, ganz aus der Acht gelassen haben.

Im Jahre 1819 wurde eine interessante Abhandlung über die optischen Eigenschaften des Tabashires in Philosophical Transactions von D. Brewster bekannt gemacht. Ein Auszug aus dieser Abhandlung verbunden mit mehreren besonderen Umständen in Bezug auf die Geschichte und Bildung des Tabashirs wurde in den achten Band von D. Brewster's Journal of Science eingerückt, und in demselben Bande befindet sich eine chemische Untersuchung des Tabashires von D. Turner. Diese Analyse stimmt sehr genau mit der von Herrn Smithson überein, und macht die von Fourcroy und Vauquelin angegebene grosse Menge von Kali hinsichtlich ihrer Genauigkeit noch zweifelhafter.

1) Der Tabashir, den ich untersuchte war eine sehr schön aussehende Substanz, in kleinen unregelmässigen Bruchstücken von einer bläulich weissen Farbe und einem perligen Glanze, hinsichtlich des Aussehns dem Chalcedon nicht unähnlich, aber viel weicher, denn er war nicht im Stande Kalkspath zu ritzen, und schwefelsauren Kalk ritzte er blos etwas. Er giebt, wenn er in Wasser gebracht wird sehr viel Luft mit einer Art knisternden Geräusches von sich und saugt sehr viel Wasser ein.

Sein specifisches Gewicht (das untersucht worden war, ehe die eingeschlossene Luft entweichen konnte) betrug 1,9238. Wenn aber alle Luftblasen durch Hitze ausgetrieben worden waren, so betrug das specifische Gewicht 2,0824.

2) Beim Glühen verlor er 4,87 Procent seines Gewichtes. Dieser Verlust bestand vornehmlich in Wasser; aber nicht gänzlich, denn der Tabashir dünstete einen eigenthümlichen

Geruch aus und zeugte deutlich das Dasein einer kleinen Menge vegetabilischer Substanz in demselben.

3) Zehn Gran Tabashir zu einem feinen Pulver reducirt wurden in destillirtem Wasser 24 Stunden lang digerirt. Das Wasser war nach erfolgter Concentration geschmacklos; röthete aber ein wenig Lakmuspapier. Bis zur Trockenheit abgedampft, blieben grauliche Schuppen zurück, deren Gewicht 0,6 Gran betrugen. Beim Digeriren dieser Schuppen in Salzsäure wurde ein wenig Eisen aufgelöst, die Schuppen bestanden aber fast ganz aus Kieselerde. So ist, wie es scheint, die Kieselerde im Tabashir immer noch im Wasser auflösbar. Ich bin geneigt, das Röthen des vegetabilischen Blaues in diesem Falle von der aufgelösten Kieselerde abzuleiten, wenigstens gelang es mir nicht, eine Spur von irgend einer andern sauren Substanz darin zu finden. Beim Abdampfen der Salzsäure bis zur Trockenheit blieb eine braune Substanz zurück, die ausser Eisen auch eine Spur von vegetabilischer Substanz enthielt; es war aber zu wenig, um eine Untersuchung zuzulassen. Sie enthielt auch ein wenig Kalk, so wie auch ein wenig Kieselerde.

4) Zehn Gran Tabashir zu einem feinen Pulver reducirt wurden mit 24 Gran fein zerstossenem Flussspath gemischt, und das Ganze wurde durch Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt. Diese Mischung wurde einige Stunden der Hitze des Sandbades in einem Platintiegel ausgesetzt. Nachdem die Ausdünstungen von Kieselflusssäure aufgehört hatten, wurde der Tiegel einer allmählig bis zum Rothglühen gesteigerten Hitze ausgesetzt und in dieser Temperatur erhalten, bis der ganze Ueberschuss der Schwefelsäure abgeraucht war. Die weisse Substanz in dem Tiegel (vornehmlich Kalk) wurde jetzt mit Wasser ausgelaugt, bis alles Auflösbare aufgenommen war. Das dazu gebrauchte Wasser wurde mit etwas kohlensaurem Ammoniak gemischt und filtrirt, um den Kalk abzusondern, den es als schwefelsauren Kalk aufgelösst hatte. Das auf diese Weise vom Kalke fast befreite Wasser wurde durch Abdampfen zu einer kleinen Quantität reducirt, und während es noch heiss war, mit einigen Tropfen einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak gemischt, um ein wenig Kalk zu fällen, welcher der Wirkung des kohlensauren Ammoniaks entgangen war.

Die Mischung wurde stehen gelassen, bis sie klar wurde, worauf die Flüssigkeit vermittelst einer Saugeröhre abgeleitet, bis zur Trockenheit abgedampft und der salzige Rückstand einer Rothglühehitze ausgesetzt wurde. Es blieb ein Salz zurück, das 0,2 Gran wog, und von dem es sich nach geschehener Untersuchung ergab, dass es schwefelsaures Kali war, äquivalent 0,11 Gran Kali.

5) Zehn Gran Tabashir wurden als feines Pulver mit 20 Gran wasserfreiem kohlensaurem Natron genau vermischt, und die Mischung in einem Platintiegel der Rothglühehitze ausgesetzt, die zuletzt stark genug war, um das Ganze zum Schmelzen zu bringen. Die Farbe der geschmolzenen Masse war gelblich braun. Sie wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung bis zur Trockenheit abgedampft und der Rückstand, nachdem er lange genug in Salzsäure digerirt worden war, wurde auf das Filter gebracht. Die ausgesüsste, getrocknete und geglühte Kieselerde wog 9 Gran.

6) Nach erfolgter Concentration der Salzsäure, in der die Kieselerde digerirt worden war, wurde sie mit Aetzammoniak gemischt. Es fielen gelbe Flocken nieder, welche durch Abgiesen abgesondert wurden. Diese Flocken wurden nach dem Glühen dunkelbraun und wogen 0,1 Gran. Sie lösten sich leicht in Salzsäure auf. Die Auflösung wurde mit Aetzkali übersättigt und auf dem Sandbade 24 Stunden lang digerirt. Dadurch wurden 0,01 Gran Thonerde aufgelöst. Das Uebrige bestand aus Eisenoxyd. Daher bestanden die von Aetzammoniak gefällten gelben Flocken aus

Eisenoxyd	0,09
Thonerde	0,01
	0,10.

Die Flüssigkeit, aus der dieser Niederschlag gefällt worden war, wurde durch kohlensaures Ammoniak nicht getrübt. Sie wurde daher bis zur Trockenheit abgedampft. Eine graulichte Substanz blieb zurück, die 0,08 Gran wog. Es wurde derselbe in Salzsäure digerirt und es blieben da 0,05 Gran Kieselerde unaufgelöst. Die aufgelösten 0,03 Gran bestanden aus einer Mischung von Thonerde und Kalke.

Die erhaltenen Bestandtheile waren daher:

Feuchtigkeit	0,487 oder	4,87
Kieselerde	9,050 —	90,50
Kali	0,110 —	1,10
Eisenoxyd	0,090 —	0,90
Thonerde	0,040 —	0,40
	9,777.	97,77.

Der Verlust, welcher sich auf 2,23 Procent beläuft, war wahrscheinlich die Folge davon, dass ich bei verschiedenen Operationen der Analyse, verschiedene Theile des Tabashirs gebrauchte. Denn nicht alle hatten ganz dasselbe Aussehn. Daher mochte vielleicht das Verhältniss der Bestandtheile bei jedem etwas abweichen. Aber mein Vorrath von Tabashir war nicht gross genug, um eine neue Analysis nach einem grossen Maassstabe zu gestatten. Ich wog den Kalk nicht, glaube aber, dass er 0,1 Procent nicht übersteigen konnte. Es ist unnöthig zu bemerken, dass vorstehende Analyse hinlänglich mit den Versuchen Herrn Smithson's und Dr. Turner's übereinstimmt, und daher dazu dient, dieselben zu bestätigen. Der von Smithson, Turner und mir untersuchte Tabashir war aus Indien, dagegen der von Fourcroy und Vauquelin untersuchte aus Süd-Amerika war. Es bleibt noch zu untersuchen übrig, ob die Constitution des amerikanischen Tabashires wesentlich von der des indischen verschieden sei, wie eine aus den 30 Procent Alkali u. s. w., die von Fourcroy und Vauquelin darin gefunden wurden, beinahe glauben sollte,

II.

Wirkung des Ammoniaks und der Salzsäure,

von

Robert J. Kane, M. Dr.

(Aus Records of general Science by Rob. D. Thomson, M. D. Nro. XV, März 1836 S. 218.)

Die Theorie der Amide, die in der organischen Chemie so interessant befunden worden ist, bewog mich, die Wirkung des Ammoniaks auf verschiedene metallische Zusammensetzungen zu untersuchen und hat mich (ich habe alle Ursache diess zu glauben) zu dem Resultate geleitet, dass eine grosse Anzahl von Zusammensetzungen, von denen man glaubte, dass sie Ammoniak selbst enthielten, wirklich nur den Körper $N H_2$ enthalten, für welchen ich den Namen Amidogen vorschlug, um das Wort Amid für seine Verbindungen zu brauchen. Ich habe die Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf die Haloidsalze des Quecksilbers beendigt, und will nach und nach die Reactionen auf die andern metallischen Körper, je nachdem ich Zeit gewinnen kann, vornehmen. Die Abhandlung über die Quecksilberzusammensetzungen ist jetzt der königlichen Irländischen Akademie vorgelegt; ich ergreife aber diese Gelegenheit, die Resultate in dieses Journal niederzulegen.

Die gewöhnliche Ansicht über den weissen Präcipitat ist gewiss unrichtig. Er soll $Hg + Cl N H_4$ sein, obwohl nicht bewiesen werden kann, dass er durchaus irgend eine constante Menge Sauerstoff enthalte. Ich analysirte ihn sehr viele Mal, und der Durchschnitt von allen Analysen, von denen keine bedeutend abwich, ist

78,60 = Hg
6,77 = $N H_3$
13,85 = Cl
0,58 = H
0,20 = Verlust offenbar Wasser, wegen unvollkommener Austrocknung.

Daraus leite ich folgende Formel ab: $(2 Cl + Hg) + (2 N H_2 + Hg)$, welche vollkommen alle Eigenschaften des Körpers erklärt.

Auf das weisse Pulver wirken Wasser oder Alkalien im Ueberschusse entschieden. Das Resultat ist ein gelbes Pulver, dessen Zusammensetzung ist $(2\ Cl + Hg) + 2\ \dot{H}g + 2(N\ H_2 + Hg)$, und Salmiak wird aufgelöst.

Die Zusammensetzung $(2\ Cl + Hg) + N\ H_3$ wird vom Wasser in weissen Präcipitat und Alembrothsalz, wie man zugleich aus ihren Formeln sehen kann, verwandelt.

Allgemein wird angenommen, dass das Ammoniak schwarzes Oxyd aus Calomel abscheidet. Das ist nicht richtig. Nur die Hälfte des Chlors wird abgesondert und ein dunkelgraues Pulver von folgender Zusammensetzung erzeugt: $(Cl + Hg) + (N\ H_2 + Hg)$. Die directe Verbindung $(Cl + Hg) + N\ H_3$ giebt diess Pulver und Salmiak vermittelst der Wirkung des Wassers.

Die Jodide und Cyanide bilden blos die Verbindungen $(2\ I + Hg) + 2(N\ H_3)$ und $(2\ Cy + Hg) + 2(N\ H_3)$ die vom Wasser zersetzt werden, ohne dass ihre Elemente eine neue Verbindung eingehen.

Meine Analysen des Quecksilberammoniurets stimmen genau mit der von Guibourt überein. Wurde es bei einer mässigen Hitze getrocknet, so fand ich, dass es viel Wasser enthielt, das er nicht als einen Bestandtheil aufführt. Die Formel für dasselbe ist $(3\ \dot{H}g + 2(N\ H_3) + 4\ \dot{H})$ oder $(2\dot{H}g + 2(N\ H_2) + Hg) + 6\ \dot{H}$, wenn wir voraus setzen, dass Ammoniak als Amidogen darin enthalten sei, welches beinahe durch die Zusammensetzung der Chloride der Quecksilberzusammensetzungen bewiesen wird.

Ich hoffe noch merkwürdigere Beispiele unter den Zusammensetzungen dieser Metalle mit kleinen Atomengewichten zu finden. Die grosse Menge Quecksilber in den oben beschriebenen Körpern macht die Unterschiede in den Verhältnissen der andern Ingredienzen zu klein, um schlagende Beweise zu sein.

Ein anderer Gegenstand, über den ich einige anziehende Resultate erhalten habe, ist die Wirkung der Salzsäure auf einige Sauerstoffsalze. Die schwefelsauren Salze habe ich bis jetzt am meisten untersucht. Trocknes salzsaures Gas wird von dem schwefelsauren Kali, Natron, Zinkoxyd und Magnesia nicht absorbirt; das schwefelsaure Kupferoxyd aber absorbirt ein Atom

und das schwefelsaure Zink- und Quecksilberoxyd jedes ungefähr ein halbes Atom. Die Zusammensetzung $(\ddot{S} + \dot{C}u) + Cl\,H$ ist braun, absorbirt schnell Wasser und giebt vermittelst der Krystallisation Kupferchlorid, während die ganze Schwefelsäure in der Flüssigkeit bleibt. Auch die Wirkung der flüssigen Salzsäure ist interessant, sie treibt die ganze Schwefelsäure aus dem Kupfervitriol und bildet Kupferchlorid. Dem schwefelsauren Kali und Natron entzieht es die Hälfte der Base, und daher kommt im letztern Falle die grosse Quantität von plötzlich flüssig gewordenem Wasser, welches dieser Reaction die Kraft ertheilt, als eine Frost erzeugende Mischung zu wirken.

Die Resultate, von denen die obigen nur einige sind, haben mich auf ein Mittel gebracht, zu untersuchen, wie weit Auflösung von chemischer Zersetzung begleitet wird, mit welchem Gegenstande ich jetzt eben beschäftigt bin.

III.

Versuch, das Vorhandensein von salpetersaurem Natron im Kali-Salpeter durch blosses Feuchtlegen des Salpeters zu ermitteln, angestellt in der Königl. Preussichen Artillerie.

(Aus dem Archiv für die Officiere der Königl. Preuss. Artillerie- und Ingenieur-Corps. 4tes Heft.)

Da es bisher immer noch vergeblich versucht worden war, ein sicheres und überdiess auch einfaches Verfahren aufzufinden, durch welches das Dasein von salpetersaurem Natron im Kali-Salpeter erkannt werden könnte, so erschien es wünschenswerth, zu untersuchen: „Ob die Vereinigung des Salpeters mit Natron-Verbindungen nicht auf die Weise zu erkennen sein würde, dass man Proben des geläuterten Salpeters in ähnlicher Art, wie das Pulver selbst, neben reinem Kali-Salpeter feucht legte, und die Gewichtszunahme ermittelte".

Hiernach stellten sich für den Versuch drei Hauptpuncte heraus, indem es darauf ankommen musste, zu erfahren, wie sich:

1) völlig reiner Kali- Salpeter,

2) völlig reiner Natron- Salpeter, und

3) völlig reiner Kali- Salpeter, jedoch mit mehr oder weniger Natron- Salpeter gemengt,

der freien Einwirkung von Wasserdunst ausgesetzt verhalten, und welche Erscheinungen sich hierbei ergeben würden.

Der zum Versuche ausgewählte Kali- Salpeter war aus ostindischem Rohsalpeter dargestellt, in der Berliner Fabrik geläutert und so weit gereinigt, dass eine Auflösung von salpetersaurem Silber durchaus nicht mehr reagirte.

Der Natron- Salpeter war peruanischer und gleichfalls in der Berliner Fabrik geläutert.

Aus diesen beiden Sorten wurden fünf verschiedene Vermengungen bereitet, in denen der Natron- Salpeter ½, 1, 3, 5 und 10 Procent betrug.

Da aber bei Untersuchung von angeblich reinem Salpeter in Bezug auf salpetersaures Natron, bei Abnahme desselben zur Pulverfabrication, die beiden Fälle denkbar sind, entweder, dass der Natron- Salpeter schon in der Lauge zugleich mit dem Kali- Salpeter enthalten gewesen, und mit diesem krystallisirt, oder dass der Natron- Salpeter erst später aus absichtlicher Verfälschung in trockenem Zustande dem Kali- Salpeter beigemengt worden wäre; so stellte man jene Gemenge auf zweierlei Weise, nämlich auf trockenem Wege in der Reibeschale, und auf nassem durch Auflösen in destillirtem Wasser und Abdampfen unter stetem Umrühren bis zur Trockniss, dar.

Hierdurch erhielt man mithin zwölf verschiedene Salpeter-Sorten nämlich reinen Kali- Salpeter, reinen Natron- Salpeter, und zehn Sorten Vermengungen aus beiden, immer je zwei von diesen letzteren gleichviel Procent salpetersaures Natron enthaltend, die eine davon aber auf nassem, die andere auf trockenem Wege bereitet. Sämmtliche Sorten wurden vorher einer Wärme von 80° Reaumur einige Zeit hindurch ausgesetzt, alsdann von jeder derselben drei Proben zu 6 Loth abgewogen, und die einzelnen Proben in flache, völlig trockene Porzelan- Schalen ausgebreitet.

Die äussere Form sämmtlicher Sorten war etwa wie feiner Sand.

Um nun zu erfahren, wie diese verschiedenen Salpeter-Sorten sich gegen frei abstreichenden Wasserdunst verhalten würden, brachte man die gefüllten Schalen in ein ziemlich grosses Zimmer, in welchem sich mehrere Gefässe mit Wasser befanden, besprengte den Fussboden des Zimmers während 14 Tagen (vom 24sten August bis 7ten September) täglich einige Male ziemlich stark mit Wasser, und liess die Fenster den Tag über und bei stillem Wetter offen stehen.

Die mittlere Temperatur der Luft war 14° Reaumur.

Obwohl sich auf diese Weise eine grosse Menge Wasser-Dampf bildete, nahmen die Salpeterproben doch Nichts davon auf, und nach Ablauf von 14 Tagen hatte sich ihr Gewicht nicht vermehrt.

Dem zufolge wurden die 12 Sorten sämmtlich wiederum bis circa 80° Reaumur erwärmt, und darauf in demselben Zimmer, aber nunmehr in Feuchtigkeits - Bottiche, von jeder Sorte 3 gleiche Quantitäten in verschiedenen Schalen, aufgestellt, und in demselben gleichfalls während 14 Tagen (vom 7ten bis 22sten September) unberührt stehen gelassen. Die Temperatur war auch dieses Mal sehr beharrlich und betrug im Mittel 14° Reaumur.

Die verschiedenen Salpeter - Sorten gewährten beim Eröffnen der Bottiche einen sehr verschiedenen Anblick: auf den drei Proben des Natron - Salpeters stand in jeder Schale eine etwa $\frac{1}{8}$" hohe Schicht dickflüssiger Salpeter - Lauge; sämmtliche Vermengungen aus Kali - und Natron - Salpeter aber hatten, ganz entsprechend dem mehr oder minderen Beisatz an Natron-Salpeter, unverkennbar ein mehr oder minder nasses Aussehen angenommen; nur die drei Proben des reinen Kali - Salpeters waren wie früher blendend weiss, bei ihnen liess sich aus dem blossen Anscheine nicht erkennen, ob sie Feuchtigkeit angezogen hatten oder nicht.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Wägung:

	völlig reiner Kali-Salpeter	Natrum-Salpeter	Völlig reiner Kali Salpeter im aufgelösten Zustande vermischt mit ½ Procent	1 Procent	3 Procent	5 Procent	10 Procent	im trockenen Zustande vermengt mit ½ Procent	1 Procent	3 Procent	5 Procent	10 Procent
			Natrum-Salpeter.									
			Gewichts-Vermehrung der einzelnen Proben. Gran.									
	0	510	16	38	123	165	295	35	60	158	194	335
	0	485	18	39	122	168	309	35	63	156	205	331
	0	490	18	38	118	164	298	34	63	155	200	332
Mittel-	0	495	17	38	121	166	301	35	62	156	200	333
Proc.	0	25,6	1,2	2,6	7,8	10,3	17,3	2,4	4,1	9,8	12,2	18,8.

Kali-Salpeter in seinen 3 Proben wog in jeder mit der vollständigsten Schärfe gewogen genau 6 Loth, und es ging hieraus hervor, dass er sich durchaus frei von jeder Feuchtigkeits-Aufnahme erhalten hatte.

Dagegen aber waren alle anderen Natron-Salpeter enthaltenden Sorten feucht geworden, und zwar so gleichmässig, dass das aufgenommene Quantum Feuchtigkeit nicht nur in dem Verhältnisse stieg, als die Sorten mehr Natron-Salpeter enthielten, sondern dass auch bei den drei Proben einer und derselben Sorte eine ziemliche Uebereinstimmung Statt fand.

Dass alle durch Abdampfen erhaltene Vermengungen weniger Feuchtigkeit angesogen hatten, als die trocken gemengten, wird durch die innigere Mengung der ersteren erklärlich.

Eine Täuschung hatte bei dem Ergebnisse des vorigen Versuches nicht obwalten können; um so mehr war die durch denselben erwiesene Indifferenz des reinen Kali-Salpeters gegen Feuchtigkeit und Wasserdunst etwas Unerwartetes, so dass man den Versuch, der in Bezug auf das Verhalten des salpetersauren Natrons gegen Feuchtigkeit als beendet anzusehen war, nur noch rücksichtlich des Verhaltens des Kali-Salpeters zu wiederholen beschloss. Hierzu hätte es als hinreichend erscheinen können, blos einige Proben reinen Kali-Salpeters eine gewisse Zeit hindurch in dem Feuchtigkeits-Bottiche stehen zu lassen. Allein da während dieser Zeit atmosphärische, insbesondere Temperatur-Veränderungen auf die Bildung und Erhaltung des Dunstes umgestaltend und abweichend wie beim ersten Ver-

suche einwirken, und somit schon blos hierdurch ein, von dem früheren vielleicht sehr abweichendes Ergebniss herbeigeführt werden konnte; so bereitete man noch einige Proben von der am wenigsten empfindlichen, und an Reinheit dem Normal-Kali-Salpeter fast gleichkommenden, nur ½ Procent Natron- Salpeter enthaltenden Sorte, um diese gleichzeitig mit dem völlig reinen Kali- Salpeter in den Bottich zu setzen.

Es wurden also vom völlig reinen Kali- Salpeter sowohl, als auch von der ½ Procent salpetersaures Natron enthaltenden Vermengung wiederum von jedem drei Proben zu 6 Loth abgewogen, diese ganz in der Art wie beim 2ten Versuche in den Feuchtigkeits- Bottich gebracht, und darin wie früher während 14 Tagen (vom 1sten bis 15ten October) stehen gelassen. War das Ergebniss dieses 2ten Versuches nicht blos von äusseren Zufälligkeiten abhängig, sondern durch die Natur des Kali- Salpeters bedingt gewesen, so musste, selbst wenn der Kali- Salpeter sich der Feuchtigkeit jetzt nicht so durchaus unzugänglich zeigen sollte als beim 2ten Versuche, doch jedenfalls der Unterschied der Feuchtigkeits- Aufnahme beider, an Reinheit kaum von einander verschiedenen Sorten, so bedeutend ausfallen, dass keine Verwechselung beider möglich war.

Es änderte sich aber während dieser Zeit die Temperatur sehr auffallend. In den ersten Tagen bis zum 5ten October war sie wie zuvor im Mittel 14° Reaumur, hierauf nahm sie aber ziemlich stark, endlich so bedeutend ab, dass sie in der Nacht vom 7ten zum 8ten October bis auf — 3° Reaumur herabfiel. In den folgenden Tagen hob sie sich jedoch und blieb von da an im Mittel etwa 6° Reaumur.

Dieser so beträchtliche 17° Reaumur betragende Temperatur- Unterschied konnte auf den Feuchtigkeitsstand im Bottiche, wenn schon dieser den sonstigen minder erheblichen Schwankungen der Temperatur der äusseren Athmosphäre nicht unmittelbar ausgesetzt war, nicht ohne Einfluss sein, und es liess sich erwarten, dass durch die in so kurzer Zeit erfolgte Abkühlung der Athmosphäre von + 14° Reaumur bis auf — 3° Reaumur der Dunst im Bottiche bis zum Niederschlagen verdichtet worden sein musste.

Die folgende Tabelle enthält das Ergebniss der Wägung nach Verlauf jener 14 Tage:

Ergebnisse.

		Kali-Salpeter	
		völlig rein	mit ½ p. C. Natrumsalpeter trocken gemengt
		Gewichtsvermehrung in Gran	
Im Durchschnitt		18	91
		8	107
	Gran	10	95
	p. C.	12	98
		0,8	6,8.

Es durfte nach dem Obigen nicht befremden, dass diess Mal auch der reine Kali-Salpeter sich feucht zeigte; dazu war ja das, was er an Feuchtigkeit aufgenommen hatte, im Verhältnisse zu dem durch ½ p. C. salpetersaures Natron verunreinigten Salpeter so gering, dass die Feuchtigkeit des reinen Kali-Salpeters sicher nur als der, durch Erkältung des Dunstes im Bottiche bewirkte Niederschlag betrachtet werden konnte. Denn der Unterschied der durch Feuchtigkeit bewirkten Gewichtszunahme beider Sorten betrug das Achtfache, und es hatte mithin der ½ p. C. salpetersaures Natron enthaltende Salpeter diess Mal beinahe so viel Feuchtigkeit angesaugt, als beim zweiten Versuche der, sechs Mal so viel oder 3 p. C. salpetersaures Natron enthaltende Salpeter.

Folgerungen aus dem ganzen Versuche:

I. Die Natur des reinen Kali-Salpeters und des salpetersauren Natrons betreffend.

a) Kali-Salpeter im reinsten Zustande ist nicht hygroskopisch.

b) Das salpetersaure Natron ist hygroskopisch, und diese Eigenschaft tritt stark hervor, wenn es gesperrtem Wasserdunste ausgesetzt wird.

c) Salpetersaures Natron selbst in den geringsten Gemengtheilen, dem reinen Kali-Salpeter zugesetzt, behält und äussert seine hygroskopische Kraft, und zwar ganz im Verhältnisse der quantitativen Beimengung.

II. Betreffend die Untersuchung von Kalisalpeter in Bezug auf salpetersaures Natron.

Da die bisher zur Entdeckung von salpetersaurem Natron

im Kali-Salpeter vorgeschlagenen Untersuchungen zum Theil weitläufig, zum Theil unsicher sind, so scheinen diese, aus vorstehendem Versuche gewonnenen Erfahrungen eine neue Untersuchungsweise zu begründen, welche leicht ausführbar und zugleich sicher ist. Freilich ist das Verfahren hierbei nur ein relatives, denn es wird vorausgesetzt, dass man zur Gegenprobe im Besitz von anerkannt reinem Kali-Salpeter sei. Ist diess aber der Fall, so zeigen die Unterschiede oder die Uebereinstimmung der Gewichtszunahme an Feuchtigkeit des zu untersuchenden Salpeters im Vergleiche gegen den Normal-Kali-Salpeter, ob jener frei von Natron ist oder nicht.

Es ist demnach anzunehmen, dass, so lange nicht irgend eine andere schärfere Prüfungsmethode in Absicht auf das Erkennen von salpetersaurem Natron und Kali-Salpeter aufgefunden ist, das Feuchtlegen vergleichsweise mit reinem Kali-Salpeter, als das einzig sichere und ausschliesslich anzuwendende Verfahren anzusehen sein möchte.

IV.

Analytisches Verfahren, um diejenigen Mineralien anzugreifen, deren Zusammensetzung es schwer macht, und Beobachtungen über das magnetische Eisenoxyd in einigen Mineralien,

von

Dr. G. Abich.

(Annales de chimie et physique Tome LX. p. 369.)

Beschäftigt mit Untersuchungen über die Schmelzbarkeit einiger Mineralien und künstlichen Verbindungen, machte ich die bisher unbekannte Beobachtung, dass der kohlensaure Baryt oder Witherit im Stande ist, vollständig in der Weissglühhitze zu schmelzen, und alle seine Kohlensäure fahren zu lassen. Das kohlensaure Strontian, auf dieselbe Weise behandelt, verhält sich völlig wie der kohlensaure Kalk, d. h. es verliert ebenfalls die Kohlensäure, schmilzt aber nicht.

Gehen wir auf das zurück, was wir über die Schmelzbarkeit des kohlensauren Baryts gesagt haben, und betrachten wir den wichtigen Platz, den das Barytiumoxyd in der Mitte der

Reihe der Alkalimetalle einnimmt, so kann es uns nicht wundern zu sehen, dass ihm die beiden Eigenschaften zugleich eigen sind, die wir stets in den andern Carbonaten der Alkalimetalle gesondert finden, d. h. die Schmelzbarkeit und die Eigenschaft, im alkalischen Zustande die Säure zu verlieren.

Das Vorhandensein beider Eigenschaften im kohlensauren Baryt wird uns von hoher Wichtigkeit für die Analyse der Mineralien sein, denn ich fand, dass der schmelzende kohlensaure Baryt das beste Zersetzungsmittel ist, was man nur anwenden kann.

Die Aetzkraft ist so gross, dass wir auch nicht ein durch Säuren unzersetzbares Mineral haben, was nicht bald seinem Einflusse wiche.

Wenden wir das kohlensaure Baryt an, so hat man nur für die feine Pulverisirung des zu zersetzenden Körpers Sorge zu tragen, das Schlämmen ist unnöthig, es genügt ein unfühlbares Pulver; wir ersparen Zeit, und verlieren nichts von der Genauigkeit der Analyse.

Man mischt jetzt das Pulver mit dem 4—6fachen seines Gewichts künstlichen kohlensauren Baryts, und setzt das Gemisch einer starken Weissglühhitze 15 — 20 Minuten in einem Platintiegel aus. Es bleibt eine völlig geschmolzene Masse zurück, welche sich mit Leichtigkeit in verdünnter Salzsäure löst.

Auf diese Weise erlangte ich schnell und ohne Schwierigkeit die völlige Zersetzung der Aluminate und Diamatspathe, Körper, die selbst mit dem besten Lösungsmittel, dem reinen Kali, nur mit grosser Schwierigkeit und vielem Verluste zersetzt werden können. Auf gleiche Weise habe ich Cyanit, Staurolit, Andalusit, Cimophan, Zircon und Feldspath aufgelöst, um mich zu überzeugen, dass diese Art vielleicht für alle Silicate anwendbar sei.

Ohne hier in eine sehr genaue Beschreibung der Einzelnheiten eingehen zu wollen, beschränke ich mich nur, hier einige Vorsichtsmaassregeln anzuführen, welche zur guten Ausführung des Schmelzprocesses nöthig sind, und wovon die ganze Analyse abhängt.

Um seines Erfolges sicher zu sein, ist es nöthig einen Gebläseofen anzuwenden, und zwar den von Sturm erfundenen sogenannten schwedischen Esseofen, der in der Abhandlung

von Berthier: über die Untersuchungen auf trocknem Wege, beschrieben ist. Diess ist von allen Oefen der, welcher in kurzer Zeit eine ausgezeichnet hohe und gleichmässige Temperatur erzeugt, und der die Hauptbedingung des Gelingens ist.

Man setzt den, mit der Mischung gefüllten und wohlverschlossenen Platintiegel in einen angemessen grossen hessischen Tiegel, bedeckt den letzteren mit einem passenden Deckel von Tiegelmasse, und verklebt die Fugen mit einem Brei aus rohem reinem Thone. Man wählt einen passenden Untersatz von solcher Höhe, dass der untere Theil des Tiegels sich vollkommen im Brennpuncte des Ofens befindet. Jetzt füllt man den Ofen allmählig mit glühenden Holzkohlen bis an den Deckel des Tiegels, und giebt nur einen schwachen Luftstrom. Nachdem der Tiegel roth glüht, füllt man den Ofen bis an den Rand mit Coaksstücken, von der Grösse eines Zolls, und lässt den Blasebalg stärker wirken, ersetzt allmählig die verbrauchten Coaks und sorgt dafür, dass der Deckel stets mit einer 3 — 4 Zoll dicken Lage derselben bedeckt ist. Eine zwei Mal den Ofen füllende Menge des Brennmaterials genügt, um 15 — 20 Minuten auszureichen, und zwar bis zu dem Puncte, wo der Schmelztiegel sich zu erweichen beginnt. Man erlangt bald die nöthige Erfahrung, um diesen Punct gut zu treffen. Jetzt thut man keine Kohlen mehr hinzu, lässt aber einen möglichst starken Luftstrom wirken, bis der Tiegel bis zur Mitte sichtbar wird. Jetzt zieht man den Tiegel aus dem Ofen, damit er sich nicht an die Unterlage festsetze, und setzt ihn in ein Sandbad, wo er langsam erkaltet. Ist alles gut gelungen, so findet man den Tiegel durch den Deckel luftdicht verschlossen, und nachdem man die ganze Umhüllung durch einen leichten Hammerschlag zersprengt hat, nimmt man den Platintiegel heraus, und findet die Mischung geschmolzen.

Zuweilen geschieht es, dass, indem man schwer zu zerlegende Stoffe behandelt, man eine theilweise geschmolzene, theilweise nur zusammengeklebte Masse erhält, und besonders dann, wenn man nur 4 Theile kohlensauren Baryts anwandte. In diesem Falle ist es besser, die Schmelzung zu wiederholen, weil man dann sicher über die vollständige Zersetzung ist. Die geeignete Menge eines zu analysirenden Körpers ist $1\frac{1}{2}$ Gramme, so dass das ganze Gemisch nur 8 — 11 Gr. wiegt.

Um die Erze zu stossen, nachdem sie vorher in kleinere Stücke zerschlagen sind, habe ich mich mit Erfolg eines Stahlmörsers bedient, wie ihn die Diamantschleifer gebrauchen, und wie er von Berthier in seinem Werke beschrieben ist. Diess Instrument gewährt beim Zerstossen gewogener Mengen den Vortheil, dass man keinen Verlust hat. Mit verdünnter Salzsäure entfernt man aus dem Pulver die Eisenspuren und kann es dann schmelzen, ohne es vorher geschlämmt zu haben.

Die Einfachheit und Genauigkeit dieses Verfahrens der Zersetzung, und die Leichtigkeit, durch eine einzige Analyse die Zusammensetzung eines sehr zusammengesetzten Minerals zu finden, bietet nach meiner Meinung Vortheile, wie sie noch kein anderes, bis jetzt vorgeschlagenes Verfahren zu geben im Stande ist.

Ich würde nicht von meinem Verfahren gesprochen haben, wenn nicht deutsche Chemiker es nicht erprobt, und wenn nicht selbst Berzelius es wiederholt und bestätigt hätte.

Nachdem ich meine Zersetzungsmethode angezeigt habe, gehe ich zu einigen Resultaten meiner Analysen der Aluminate über.

Die Entdeckung der Isomorphie hat uns kennen gelehrt, dass 1) die Alaunerde, das Eisenoxyd, das Sesquioxyd des Mangans, das Chromoxyd eines Theils und das Eisenoxydul, Zinkoxyd und das Magnesiumoxyd andern Theils, zwei Reihen isomorpher Körper darbieten, welche sich einander ersetzen können, ohne dass die Krystallform eine andere, oder die Formel für die Verbindung eine andere würde. Zu derselben Zeit zeigten Gay-Lussac's und Berzelius's Untersuchungen, dass das magnetische Eisenoxyd in Oktaëdern krystallisirt, als eine Verbindung von Eisenoxydul und Eisenoxyd, im Verhältniss von 1:3 betrachtet werden können.

Nach dieser Entdeckung hat man das Recht, anzunehmen, dass alle in regelmässigen Oktaëdern krystallisirten Mineralien, welche durch ihre sie bildenden Theile den zwei Reihen der oben erwähnten isomorphen Körper angehören, dem Gesetze der Verbindung folgen müssen, und dass folglich die Formel des Magneteisens als Grundform für den Spinell, den Pleonast, Antomolith, Chromeisen und Franklinit dienen können.

Die angestellten Analysen, von diesem Gesichtspuncte aus

angesehen, zeigten sich so unvollkommen, dass es nöthig war, sie zu wiederholen.

Nachdem ich endlich, nach lange fortgesetzten Untersuchungen, eine Methode gefunden hatte, welche alle Schwierigkeiten hob, so konnte ich hoffen, genauere Resultate zu erhalten und war so glücklich, durch 14 Analysen bestätigt zu finden, was ich durch die Analogie vorhergesehen hatte.

Ich fand also, dass in allen fraglichen Mineralien die Summe des Sauerstoffs der Körper, welche die Basen darstellen, sich zu der, welche der Säure angehören, wie 1 zu 3 verhält.

Zur bessern Uebersicht habe ich in einer Tabelle die von mir erhaltenen Resultate aufgestellt.

Die verschiedenen Mineralien sind darin in eine Ordnung gereihet, in welcher der Spinell und das Magneteisen, als die Körper, in welchen die Grundform der ganzen Reihe in der Zusammensetzung nach der einfachsten Art ausgesprochen ist, sich an den beiden Enden befinden, so dass der Franklinit und das Chromeisen, mit ihrer complicirten Zusammensetzung sich in der Mitte befinden.

Während der Analysen habe ich stets mit der schwierigen Trennung der Thonerde von der Magnesia zu thun gehabt, und zwar wegen der starken Verwandtschaft, welche beide Körper für einander haben. Um die Grenzen dieser Verwandtschaft kennen zu lernen, und um zu sehen, ob es vielleicht auf nassem Wege möglich wäre, eine Verbindung beider Körper hervorzubringen, ähnlich der Verbindung des Spinells, machte ich folgende Versuche.

Ich machte Auflösungen von Alaun und schwefelsaurer Magnesia, so dass sich der Sauerstoff der Magnesia zu dem der Alaunerde wie 1:3 verhielt, und nachdem ich zu dieser Mischung eine hinreichende Menge Salmiak gethan hatte, um die Magnesia aufgelöst zu erhalten, fällte ich die Thonerde durch Ammoniak. Fast die ganze Menge der Magnesia war nichts desto weniger mit der Thonerde zu Boden gefallen, und konnte nur sehr unvollkommen durch kaustisches Kali davon getrennt werden.

Indem ich ein ähnliches Gemisch, mit der einzigen Ausnahme, dass die Menge der Magnesia noch ein Mal so gross

war, niederschlug, so blieb die Hälfte der letztern in der Flüssigkeit gelöst, so dass der Rest sich mit der Thonerde in dem angezeigten Verhältnisse verband.

Der getrocknete Niederschlag wurde in einem Platintiegel einer starken Hitze ausgesetzt und erlangte eine so grosse Härte, dass er sich äusserst schwer in Säuren auflöste.

Neugierig zu wissen, ob diess Gesetz der chemischen Verwandtschaft ähnliche Wirkungen zwischen dem Eisenoxyde und Oxydule hervorbrächte, und ob es vielleicht möglich wäre, auf künstlichem Wege Magneteisen zu bereiten, stellte ich ähnliche Untersuchungen an. Ich mischte eine Eisen-Alaunauflösung, bestehend aus schwefelsaurem Eisenoxyde und schwefelsaurem Ammoniak, mit einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in dem Verhältniss, dass der Sauerstoff des Oxyduls zu dem des Oxyds unter sich im Verhältniss wie 1:3 standen.

Im Augenblick der Mischung nahm die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe an, und das Ammoniak gab einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher die vollkommnen Eigenschaften des Niederschlags hatte, den man durch Ammoniak aus einer Chlorverbindung des natürlichen, krystallisirten Magneteisens erhält. Der Niederschlag veränderte sich bei der Berührung mit der Luft nicht, und ist selbst unter Wasser so magnetisch, dass man ihn vollkommen mit einem Magnetstäbchen hätte herausziehen können, wenn es das Wasser nicht verhindert hätte.

Ich sonderte und trocknete diesen Niederschlag mit Vorsicht, füllte kleine Glasröhren mit bestimmten Mengen desselben, und schmolz dann beide Enden der Röhre zu. Zugleich bereitete ich mir ähnliche Röhren, die mit gleichen Mengen des natürlichen magnetischen Eisenoxydpulvers gefüllt waren, um sie mit den vorigen zu vergleichen, und fand mittelst einer sehr empfindlichen Magnetnadel, die über einer graduirten Glasscheibe aufgehängt war, dass das auf nassem Wege erhaltene magnetische Eisenoxyd mit derselben magnetischen Kraft begabt ist, wie das in Oktaëdern krystallisirte natürliche.

Unter Zutritt der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, verwandelte es sich in Oxyd, und verlor seine magnetische Kraft.

Es ist einleuchtend, dass die Verwandtschaft zwischen Eisenoxyd und Oxydul dabei eben so wirkt, wie ich diess an dem

Niederschlag aus Thonerde und Magnesia beobachtete, um nämlich dieselbe Verbindung wie im Spinell zu erzeugen.

Um nun auch bei diesen Untersuchungen die möglichen Grenzen dieser Verwandtschaft zu erfahren, wandte ich eine Mischung an, in welcher der Sauerstoff des Oxyduls sich zu dem des Oxyds wie 2:3 verhielt. Ich erhielt einen Niederschlag von derselben Farbe, aber bei Berührung mit der Luft bedeckte er sich allmählig mit einem Häutchen aus rothem Eisenoxydhydrate: ein Beweis, dass sich eine gewisse Menge Eisenoxydul im freien Zustande dabei befand.

Der Niederschlag war unter Wasser magnetisch, wie der frühere, aber getrocknet mit der Magnetnadel geprüft, gab er eine weit schwächere Wirkung wie der frühre zu erkennen.

Indem ich die Mischung so machte, dass der Sauerstoff des Oxyduls sich zu dem des Oxyds wie 1:4, wie 1:5 und wie 1:6 verhielt, erhielt ich Niederschläge, die sich in Berührung mit der Luft nicht veränderten, und unter Wasser magnetisch waren, aber die magnetische Kraft war in dem Verhältnisse vermindert, als die Menge des Oxyds in der Mischung sich vermehrte.

Die Thatsachen, die ich jetzt erklären will, können als solche synthetische Proben betrachtet werden, welche auf eine hinreichende Weise die durch die Analyse gegebenen Resultate bestätigen, und mich folgende Schlüsse zu ziehen berechtigen:

1) Die magnetische Eigenthümlichkeit des Magneteisens ist die reine Wirkung einer chemischen Verbindung, und hängt allein von dem festen Verhältnisse 1:3 ab, welches zwischen dem Sauerstoffe des Oxyduls und Oxyds besteht.

2) Die Gegenwart einer kleinen Menge des Magneteisens in irgend einem Körper, theilt ihm die Eigenschaft, auf die Magnetnadel zu wirken, mit, sei sie ihm nun zufällig auf dem Wege der Mengung, oder wesentlich auf chemischem Wege der Verbindung mitgetheilt.

Diese beiden Annahmen können eine hinreichende Erklärung für alle die Anomalien geben, welche man an der magnetischen Eigenthümlichkeit und an dem Gesetze der chemischen Verbindung bei einer grossen Anzahl natürlicher oder künstlich gebildeter Körper beobachtet.

Die Anomalien, die sich zum Beispiel in den Formeln für

den Eisenhammerschlag darbieten, erklären sich dadurch, dass der Hammerschlag nichts anderes als ein zufälliges Gemenge aus Eisenoxydul und einer gewissen Menge einer festen Eisenoxydoxydulverbindung ist. Diese Mischungen nach den Umständen, die die Oxydation mehr oder weniger begünstigen, veränderlich, sind denen analog, welche man erhält, wenn man unterm Zutritt der Luft Eisenoxydhydrat mit kohlenstoffhaltigen Substanzen erhitzt, mit der Ausnahme, dass das auf diese Weise erhaltene Magneteisen durch Desoxydation gebildet ist, während es im erstern Falle sich durch Oxydation bildet. Wenn die Mineralien in Rücksicht auf die magnetischen Eigenschaften Anomalien darbieten, so sind sie noch mehr auffallend, aber ich glaube, dass es nicht einen Fall giebt, der nicht seine völlige Erklärung in der Annahme fände, die wir aufgestellt haben.

Diess sind alle die Mineralien, welche sich durch Isomorphie an die Familie der Aluminate anreihen, und durch diese Beziehung sehr merkwürdig sind. Die Formel für ihre Zusammensetzung giebt den unantastbaren Beweis, dass die magnetische Eigenschaft derselben stets von einer gewissen Menge Magneteisens herrührt. Es bleibt uns nun noch die Frage übrig, ob nämlich diese abwechselnde Menge in den Körpern als ein Gemenge oder eine chemische Verbindung zu betrachten sei. Die Formel erlaubt zwei Annahmen.

Wir wollen das auffallendste Beispiel, was ich kenne, nehmen, ich verweise nur allein auf den Franklinit, der in allen seinen Eigenschaften die grösste Analogie mit dem Magneteisen darbietet. Die Analyse zeigt, dass diess Mineral in 100 Theilen aus

68 Magneteisenoxyd,
18 Sesquioxyd des Mangans,
10 Zinkoxyd besteht.

96.

Sieht man von dem Magneteisen ab, so findet man für die beiden andern Bestandtheile dieselbe Formel der Verbindung. Mit demselben Rechte kann man die magnetische Abart des Chromeisens als eine Verbindung des Spinells mit Chromeisen und Magneteisen betrachten, und eine Abart des schwarzen Spinells wie eine Mischung aus Pleonast und Magneteisen.

Ohne in diesen Betrachtungen weiter fortzugehen, beschränke ich mich, noch des Pocheisenerzes und des Titaneisens zu

erwähnen, denn es ist merkwürdig genug, dass diess die krystallisirte, pseudomorphische in regelmässigen Oktaedern krystallisirte Abart des Pocherzes, welche viel stärker vom Magnet angezogen wird, ist, und man müsste glauben, dass diese Art dem Einflusse einer kleinen dem Oxyde beigemischten Menge des Magneteisens diese Pseudomorphosis verdanke.

Lassen wir die Isomorphie zwischen Eisenoxyd und Titanoxyd zu, so hat man das Recht zu glauben, dass die magnetischen Eigenschaften einiger Abarten des Titaneisens von derselben Ursache abzuleiten sind.

Isomorphe Elemente	Blauer Spinell		Rother Spinell		Pleonast v. Ural		Pleon. v. Morconi		Pleon. v. Vesuv		Pleon. aus Schles.	
	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.
Kieselerde	2,25	1,12	2,02	1,02	2,5	1,25	1,23	0,61	2,38	1,19	1,79	0,09
Alaunerde	68,94	32,20	69,01	32,32	65,27	30,28	66,89	31,28	67,46	31,59	59,66	27,36
Chromoxydul	- -	- -	1,10	0,32	- -	- -	- -	- -	- -	- -	0,73	0,21
Magnesia	25,72	9,95	26,21	10,14	17,58	6,70	23,61	9,14	25,94	10,0	17,7	6,91
Eisenoxydul	3,49	0,17	0,71	0,16	13,97	3,18	8,07	1,83	5,16	1,15	19,29	4,39
Manganoxydul	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Summe	100,40	42,78	99,05	43,90	99,32	41,31	99,80	42,86	100,84	42,93	99,16	40,27
Verhältniss des Sauerstoffs	10,72 : 32,20 = 1 : 3		10,30 : 32,55 = 1 : 3		9,88 : 30,28 = 1 : 3		10,97 : 31,28 = 1 : 3		11,15 : 31,59 = 1 : 3		11,30 : 28,07 = 1 : 3	

Isomorphe Elemente	Automolith		Automolith		Chromeisen		Chromeisen		Franklinit		Magneteisen	
	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th.	Sauerst.	in 100 Th	Sauerst.
Kieselerde	3,84	1,93	1,22	0,61	0,83	0,41	- -	- -	0,40	0,26	Spuren	Spuren
Alaunerde	55,14	25,72	51,09	26,66	13,85	6,46	11,85	5,43	0,73	0,30	- -	- -
Chromoxydul	- -	- -	- -	- -	54,91	16,36	60,04	17,94	Magnetoxyd 68,88		- -	- -
Magnesia	5,25	2,00	2,22	0,85	9,26	3,24	7,45	2,88	Eisenoxyd 47,52	14,56	Eisenoxyd 69,0	21,15
Eisenoxydul	5,85	1,33	4,55	1,39	18,97	4,31	20,13	4,58	Eisenoxydul 21,51	4,86	Eisenoxydul 31,0	7,05
Zinkoxyd	30,62	5.93	34,80	6,81	- -	- -	- -	- -	10,81	2,14	- -	- -
Sesquioxyd d. Mangans	Spuren	Spuren	- -	- -	- -	- -	- -	- -	18,17	5,83	- -	- -
Summe	100,10	36,81	99,38	36,32	98,15	30,71	99,45	31,71	99,00	37,44	100,0	28,20
Verhältniss des Sauerst.	9,80:25,72=1:3		9,05:26,66=1:3		7,56:22,82=1:3		7,46:23,37=1:3		7,00:20,28=1:3		7,05:21=1:3	

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Analyse des Wolframs.*

(Phil. Magazin Sept. 1835.)

Die Analyse des Wolframs von Vauquelin 1796 gab:

Wolframsäure . . .	67,00
Manganprotoxyd . . .	6,25
Eisenprotoxyd . . .	18,00
Kieselerde	1,50
	92,75.

Die Analyse von Berzelius von 1815 gab:

Wolframsäure . . .	74,666
Manganprotoxyd . . .	5,640
Eisenprotoxyd . . .	17,954
Kieselerde	2,100
	100,360.

Thomas Richardson hat die Analyse dieses Minerals wiederholt und gefunden, dass es zusammengesetzt ist aus:

Wolframsäure . . .	73,60
Manganprotoxyd . . .	14,75
Eisenprotoxyd . . .	11,20
	100,55.

Die Differenz in diesen Analysen und die letzte berechtigen zu der Annahme, dass mehrere Species des Wolframs bestehen.

2) *Analyse des Gadolinits.*

(Phil. Mag. Déc. 1835.)

Dr. Thomson und M. Steel haben für den Gadolinit folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselerde	24,33
Yttererde	45,33
Ceriumprotoxyd . . .	4,33
Glycinerde	11,60
Eisenprotoxyd . . .	13,59
Feuchtigkeit	0,98
Spuren von Platin und Mangan	
	100,16.

Diese Analyse giebt eine Zusammensetzung in Atomen:

12,16 At. Kieselerde
8,06 – Yttererde
0,88 – Ceriumprotoxyd
3,91 – Glycinerde
3, – – Eisenprotoxyd.

Nimmt man an, dass das Eisenprotoxyd nur beigemischt ist, so kann man den Gadolinit betrachten, als bestehend aus:

2 At. Silicat der Yttererde
1 – Silicat der Glycinerde und des Ceriums; oder besser aus:
1 At. Silicat des Ceriums
4 – – der Glycinerde
8 – – der Yttererde.

Wenn das Eisenprotoxyd ein wesentlicher Bestandtheil ist, so müssen das Oxyd des Ceriums, die Glycinerde und das Protoxyd des Eisens sich nicht im Zustande der Kieselverbindung darin befinden.

Es ist bekannt, das benzoësaures Ammoniak die Glycinerde niederschlägt, dass diess aber nicht durch die Benzoësäure geschieht; wenn man nun vorsichtig arbeitet, so ist es vielleicht möglich, das Eisenprotoxyd völlig durch die Benzoësäure niederzuschlagen.

---

3) Ueber die Analyse des Argentans und die Trennung des Zinks vom Nickel,

von

J. Smith.

(The London and Edinburgh philosophical Magazine. Jan. 1836.)

Das Argentan oder Neusilber ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel, und wird seit einigen Jahren als Ersatzmittel des Silbers angewandt. Da Smith auszumitteln wünschte, in welchen Verhältnissen eine Probe jener Legirung die drei Metalle ent-

hielt, so befolgte er das, von Heinr. Rose im Handbuche der analytischen Chemie angegebene Verfahren, wonach folgender Maassen verfahren wird: Man verwandle die Oxyde des Nikkels und Zinks, die in der Auflösung enthalten sind, in Chloride und verflüchtige das Chlorzink. Die Methode fand Smith sehr schwierig, und fand dafür eine einfachere Methode. Er überzeugte sich dabei, dass Aetzkali oder Natron noch weniger zur Trennung des Zinkoxyds vom Nickeloxyde anwendbar sei, als zu der des Kupferoxyds vom Nickeloxyde; er löste 20 Gran Zink und 30 Gran Nickeloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnte die Flüssigkeit und kochte sie mit vier Mal so viel Aetznatron, als zur Fällung der Oxyde nöthig war, eine halbe Stunde hindurch. Der Niederschlag wog, getrocknet und geglüht 46,4 Gran; es waren also 16,4 Gran Zinkoxyd mit dem Nickeloxyde niedergefallen. Das von Philipps zur Trennung des Kobaltoxydes vom Nickeloxyd empfohlene Verfahren, welches darin besteht, dass eine ammoniakalische Auflösung beider Oxyde mit Aetzkali versetzt wird, wurde eben so ungenügend befunden, denn aus einer Ammoniaklösung von 20 Gran Zink und 30 Gran Nickeloxyd erhielt Smith mit Aetzkali einen Niederschlag, der nach dem Glühen 48 Gran wog, wonach also mit dem Nickeloxyde noch 18 Gran Zinkoxyd niedergefallen waren.

Smith versuchte jetzt die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf neutrale Zink- und Nickelsalze, die mit einer schwachen Säure geschärft sind, welche mit beiden Metallen auflösliche Salze bildet. Es wurde einerseits eine neutrale Zinkauflösung und andrerseits eine neutrale Nickelauflösung mit Essigsäure versetzt. Nach der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases wurde die Nickelauflösung gar nicht verändert, die Zinkauflösung liess indessen alles Zink als Schwefelzink fallen, nachdem das Gas im Ueberschuss angewandt war.

Um nun zu erfahren, ob diese Eigenschaft der beiden Metallauflösungen zur Analyse des Argentans benutzt werden können, stellte Smith folgende Versuche an:

24½ Gran Kupferoxyd, 12 Gran Zink und 20 Gran Nikkeloxyd wurden in Salpetersalzsäure aufgelöst, die Auflösung stark mit Salzsäure geschwängert und dann mit Wasser verdünnt; jetzt wurde so viel Schwefelwasserstoff hineingeleitet,

dass alles Kupfer als Schwefelkupfer gefällt war; dieses wurde in Salpetersäure aufgelöst und das Kupferoxyd durch Kochen mit Aetznatron gefällt. Der geglühte Niederschlag wog 30,4 und entsprach 24,3 Gran Kupfer. Die Auflösung, die Zink und Nickel nun noch enthielt, wurde zur Trockne verdampft, um die freie Säure zu verjagen, und der Rückstand mit Beihülfe der Wärme in Wasser aufgelöst, welches mit einer Unze Essigsäure von 1,0691 spec. Gew. versetzt und erwärmt war; die Auflösung wurde mit 20 Unzen Wasser verdünnt, und dann ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff hindurch geleitet. Der Niederschlag wog 18 Gran und entsprach 12 Gran Zink.

Die rückständige Nickellösung wurde erhitzt, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, mit Aetznatron zersetzt. Der Niederschlag wog nach dem Glühen 20,1 Gran. Bei diesem Versuche gingen 0,2 Gran Kupfer verloren und 0,1 Gran Nickeloxyd war zu viel.

70 Gran des auf diese Weise untersuchten Argentans gaben:

Kupfer . . .	42,1
Zink	12,5
Nickel	13,2
Kobalt . . .	2,4
	70,2.

Es scheint, dass diess Argentan mehr Kupfer enthielt, als das aus Deutschland bezogene, sah auch gelber aus. Diess Argentan würde in 100 Theilen bestehen aus:

Kupfer . . .	60,1
Zink . . .	17,8
Nickel . . .	18,8
Kobalt . . .	3,4
	100,0.

Nach Frick kommt eine Legirung von 53,4 Kupfer
29,1 Zink
17,5 Nickel dem 12löthigen Silber an Farbe und Klang am nächsten; sie ist härter als Silber, zähe und dehnbar, wird durch Ablöschen weicher und hat ein spec. Gew. = 8,556.

Diese Methode glaubt Smith zur Trennung des Mangans und Kobalts vom Zink aus dem Grunde anwenden zu können, weil jene Metalle aus der mit Essigsäure vermischten Auflösung nicht gefällt werden.

4) *Ueber Bereitung des essig-arsenigsauren Kupferoxyds, des sogenannten Schweinfurter Grüns.*

(Auszug aus Dingler's polytechnischem Journale B. 50. Heft. 3.)

Das Schweinfurter Grün wird in Schweinfurt selbst im Grossen folgender Maassen dargestellt: Zwei grosse Kessel, von denen der eine 1500 Pfd. Wasser und 100 Pfd. Arsenik, der andere hingegen nur 500 Pfd. Wasser zu fassen braucht, werden mit Hähnen am Boden versehen und so neben einander eingemauert, dass die Feuerung beider gesondert ist. Ein gut ziehender Rauchfang ist nothwendig, um nicht allein den Rauch der Feuerung, sondern auch die Dämpfe des Arseniks gut fortzuführen. Der grosse Kessel, der zum Auflösen des Arseniks dient, muss überdiess mit einem hölzernen Futteral bekleidet sein, welches vorne eine Thüre hat und bis in den Rauchfang geht, um eben die Arsenikdämpfe fortzuleiten. Der Hahn jedes Kessels ist so lang, dass er in einen länglichen Zuber reicht, der vor beide Kessel gestellt werden kann und auf einem niedrigen Karren zum bequemen Fortfahren steht.

Diese Vorrichtung, nebst einigen Bottichen, Haarsieben, Trockenhorden, Siebkästen und einer nassen Mühle zum Mahlen des Arseniks ist hinreichend, um alle 24 Stunden drei Mal eine Quantität von 70 Pfund Schweinfurter Grün darzustellen.

Man beginnt die Operation des Morgens, nachdem man am Tage vorher den einen Kessel mit 1500 Pfund Wasser und 100 Pfund gemahlener arsenigter Säure (weissem Arsenik) füllte. Desgleichen füllte man den andern Kessel mit 300 Pfund Wasser, und rührt 70 Pfund des mit einem Hammer zerklopften basisch essigsauren Kupferoxyds (Grünspan) hinein. Jetzt erhitzt man den Kessel mit dem Arsenik, nachdem man ihn aufgerührt hat, und wenn nach Verlauf einiger Stunden das Wasser kocht, so macht man, nachdem der Grünspan auch aufgerührt ist, auch hier Feuer und sucht ihn ins Kochen zu bringen. Hat die Arseniklösung $2\frac{1}{2}$ — 3 Stunden gekocht, wobei das verdampfte Wasser ersetzt wird, so wird dieselbe nochmals eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Ist jetzt aller Arsenik gelöst und der Brei von essigsaurem Kupferoxyde bis 70° R. erhitzt, so schreitet man zur Präcipitation der Lösungen. Nachdem man das Feuer unter beiden Kesseln fortnahm, und die Arseniklösung

eine Viertelstunde setzen liess, dreht man beide Hähne gleichzeitig auf und hebt den Zufluss der Arseniklösung auf, sobald $^2/_3$ derselben ausgeflossen sind. Während beide Flüssigkeiten auslaufen, rührt man die Mischung stets um.

Nachdem man alles 2 — 3 Stunden stehen liess, so rührt man die Masse im Zuber mit 7 — 8 Krückenzügen um, und lässt nun den Rest der Arseniklösung hinzu, rührt das Ganze ein wenig.

Nach dem ersten Zusammenlaufen des Grünspans mit dem Arsenik zeigt sich die Brühe fast dick, ein voluminöser Niederschlag von schmuzig gelbgrüner Farbe ist in der Flüssigkeit. Oben auf zeigen sich einige Blasen von smaragdgrüner und grünspanähnlicher Farbe. Das ganze Gemenge ist in innerer Bewegung.

Nach 2 — 3 Stunden, oft aber erst, nachdem die letzte Menge der Arseniklösung hinzukam, zieht sich der Niederschlag zusammen, und es bilden sich auf der Oberfläche Häutchen von der schönsten grünen Farbe; endlich sinkt der Niederschlag zusammen, und je mehr diess Statt findet, desto schöner wird die Farbe. Der Glanz und das Feuer der Farbe wird um so grösser, je grössere Krystalle gebildet werden.

Jetzt lässt man das Wasser ab, wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser aus, trocknet und siebt ihn.

Um stets ein gutes Grün zu erhalten, sind folgende Bedingungen unerlässlich:

1) Der Grünspan liefert nur ein gutes Grün, der aus Frankreich in Ledersäcken zu uns gebracht wird, weil er mehr *essigsaures* Kupferoxyd enthält, wie der in Kugeln zu uns kommende. Nur der Grünspan, der viel Essigsäure enthält, ist der beste, weshalb auch das neutrale essigsaure Kupferoxyd (destillirter Grünspan) die schönste Farbe liefert, indessen zu theuer ist *).

2) Das zum Lösen angewandte Wasser muss frei von Eisen und Kalksalzen sein, denn das Eisen macht die Farbe schmuzig grün.

*) Um diesen Nachtheil zu entfernen, könnte man dem Grünspanbrei eine bestimmte Menge Essig zusetzen und damit erhitzen; das Resultat würde dann stets ein schönes Grün sein, und der wohlfeile Preis des Essigs verbietet die Anwendung desselben nicht.
Der Herausgeber.

3) Man wende den reinen, glasigen Arsenik an, nicht das Giftmehl, und lasse ihn auf einer Mühle nass mahlen.

4) Die Arseniklösung muss nach dem Sieden eben so viel betragen, wie vorher, weshalb das verdunstete Wasser ersetzt werden muss.

5) Der Grünspan muss fein zertheilt, wenigstens eine Temperatur von 70° haben.

Sollte sich durch irgend einen Zufall ein schlechtes Grün bilden, so bringt man das ganze Gemenge in den Arsenikkessel zurück, setzt etwas Arsenik hinzu, und bringt es nun ins Kochen. Sobald die Temperatur bis auf 70 — 80° R. gekommen ist, entwickeln sich blaugrüne Blasen, die Masse wird dünner, das Grün zieht sich zusammen und augenblicklich ist es in ein gewöhnliches Schweinfurter Grün verwandelt. Sollte diess nach dem Sieden nicht geschehen, so muss noch Arsenik hinzugesetzt werden.

Je nachdem man die Menge des Arseniks abändert, erhält man verschiedene Farbentöne, mehr gelblich oder bläulich.

Nothwendig ist es noch, das Gemenge nicht oft umzurühren, damit die neue Verbindung der arsenigten Säure mit dem essigsauren Kupferoxyde Zeit zum Krystallisiren habe.

70 Pfund französischen Grünspans geben 70 — 80 Pfund Schweinfurter Grün; 70 Pfund neutralen essigsauren Kupferoxyds aber nur 65 — 68 Pfund Grün. Der Grund liegt im Verluste an Essigsäure und Krystallwasser, an deren Stelle die arsenigte Säure tritt.

Da nun Grünspan ein theures Material ist, so hat man sich bemüht, aus andern Kupfersalzen das Grün zu bereiten, und erhält es jetzt vollkommen so schön aus dem schwefelsauren Kupferoxyde.

Man löst zu dem Ende 100 Pfund käufliches kohlensaures Kali in 800 Pfund siedenden Wassers, und lässt die Flüssigkeit in einem Bottig absetzen. Die geklärte Flüssigkeit wird abgezapft und der Rückstand mit 400 Pfund Wasser ausgelaugt, und die wiederum geklärte Flüssigkeit der erstern beigemischt. Jetzt bringt man die Lauge in einem Kessel zum Sieden und setzt 100 Pfund weissen Arsenik hinzu, jedoch mit Vorsicht, wegen des Aufbrausens der Kohlensäure.

In einem zweiten Kessel löst man in 400 Pfund destillir-

ten Essigs, 100 Pfund eisenfreies, schwefelsaures Kupferoxyd. Beide Flüssigkeiten werden dann, wie früher angegeben, in einem Zuber vereinigt, wo sich dann die Farbe erzeugt. 100 Pfund Kupfervitriol liefern 75 — 80 Pfund Schweinfurter Grün, welches zwar nicht so dunkel, aber glänzender und feiner ist.

Nimmt man anstatt des Kalis eine entsprechende Menge kohlensauren Kalkes, so erhält man ein Grün, das nicht so schön ist, aber einen sammtartigen Glanz hat.

Nimmt man neutrales essigsaures Bleioxyd (Bleizucker), so verfährt man wie folgt:

Man löst in 400 Pfd. Wasser 58 Pfd. Pottasche, wäscht den Rückstand wie früher mit 400 Pfd. Wasser aus, setzt zu der Lauge 700 Pfd. Wasser, und löst in der Wärme 100 Pfd. Arsenik darin auf. In einem zweiten Kessel löse man 100 Pfd. schwefelsaures Kupferoxyd in 500 Pfd. Wasser, und versetze es mit 58 Pfd. essigsauren Bleioxyds. Der Niederschlag von schwefelsaurem Bleie wird entfernt, und die, essigsaures Kupferoxyd enthaltende Flüssigkeit mit der Lösung des arsenigtsauren Kalis versetzt.

Eine geringere Sorte Grün stellt man dar, wenn man 100 Pfd. schwefelsaures Kupferoxyd mit 26 Pfd. Aetzkalk, der mit Wasser zur Kalkmilch gemacht und durchgesiebt war, versetzt. Der Niederschlag wird zur Entfernung des überschüssigen Kalkes gut ausgewaschen, und mit 400 Pfd. destillirten Essigs, von dem 100 Gran 25 Gran reines kohlensaures Kali neutralisiren müssen, in einem Kessel gekocht. Das Kupferoxyd wird von der Essigsäure aufgelöst und heiss mit einer heissen Auflösung von 100 Pfd. Arsenik in 1500 Pfd. Wasser in einem Zuber gemischt.

---

5) *Ueber krystallisirtes Kali,*

von

WALTER.

(L'Institut, 4ème année 1836.)

Walter bereitete kaustisches Kali zur Elementaranalyse und erhielt schöne Krystalle des Kalis. Die Krystallform des Kalis ist schon bezeichnet worden, aber das Kalihydrat, welches

diese Krystalle bildet, ein Hydrat, was wohl von dem zu unterscheiden ist, welches man erhält, wenn man das Kali einige Zeit lang in der Rothglühhitze schmilzt, ist bisher noch nicht auf genügende Weise untersucht worden, und seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Berzelius räth in seinen chemischen Abhandlungen, um das krystallisirte Kali zu erhalten, das Abdampfen einer Kalihydratlösung an, bis dieselbe sehr concentrirt ist, und sie dann lange Zeit in einem verschlossenen Gefässe an einem kalten Orte stehen zu lassen. Nach Thénard kann man das Kalihydrat krystallisirt erhalten, indem man das Kali in wässerigem Alkohol auflöst.

Walter bereitete es, indem er auf 3 — 4 Pfund Kali ein wenig Wasser goss; sobald die Temperatur, durch die Verbindung desselben mit dem Kali erhöht, geringer geworden war, fügte er eine hinreichende Menge Wasser hinzu, um den Rest aufzulösen. Nach 12 Stunden goss er diese starke Lösung ab und fand auf dem Boden des Gefässes eine grosse Menge schöner durchsichtiger Krystalle.

Um diese Krystalle zu erhalten, liess er sie sehr rasch in einem Glastrichter abtropfen, indem er denselben in einem Deckelglase verschloss und an einem kühlen Orte hielt.

Das krystallisirte Kalihydrat der Luft ausgesetzt, zog augenblicklich Feuchtigkeit an und zerfloss; diess machte die Bestimmung der Krystallform sehr schwer. Die Krystalle schienen sehr spitze Rhomboëder zu sein, deren Kanten gewöhnlich durch Facetten ersetzt waren. Die unter den Recipienten der Luftpumpe gebrachten Krystalle, neben einem Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure, wurden trübe und efflorescirten, was bei der äusserst leichten Zerfliessbarkeit der Kalihydratkrystalle sehr merkwürdig ist. Noch ist zu bemerken, dass bei der Lösung der Krystalle in Wasser ein grosser Kältegrad erzeugt wurde. Bringt man hingegen die Krystalle mit Mineralsäuren zusammen und vorzüglich mit Schwefelsäure, so erzeugt sich viel Wärme, und oft wird das Kali mit der Säure aus dem Gefässe geschleudert. Die Einwirkung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist weniger kräftig. Die Krystalle lösen sich nicht ohne Wärmeentwickelung in einer concentrirten Lösung von Weinsteinsäure auf, und nach einigen Augenblicken

erzeugt sich saures, weinsteinsaures Kali, wenn nämlich Ueberschuss an Säure da ist. Krystallisirtes Kali in Ammoniakflüssigkeit geworfen, gewährt eine merkwürdige Erscheinung; die Auflösung geschieht, aber langsamer wie in Wasser und ist mit einer Gasblasenentwickelung verbunden, welche vom Kali auszugehen scheint, sie durchstreichen langsam die Flüssigkeit, und scheinen sich in der obern Schicht aufzulösen. Diese Blasen sind Ammoniakgas, welches durch das sich auflösende Kali entwickelt wird. Die niedrige Temperatur, die die Auflösung hervorbringt, erklärt die Langsamkeit der Auflösung und des Aufbrausens.

Das Verfahren Walter's, um die relative Menge von Kali und Wasser zu bestimmen, besteht darin, dass er einige Gramme sehr genau wägt, sie in Wasser löst und mit verdünnter Salzsäure verbindet, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen und einige Zeit im Platintiegel zu glühen.

Walter machte mit verschiedener Menge zwei Analysen, die völlig mit einander übereinstimmten.

4,065 Gr. des krystallisirten Kalis geben 3,207 Gr. Chlorkalium, entsprechend 1,684 Gr. Kalium, da das Chlorkalium gebildet ist aus: 52,53 Kalium und 47,47 Chlor.

1,684 Gr. Kalium geben 2,028 Gr. Kaliumoxyd, denn 83,05 Kalium verbinden sich mit 16,95 Sauerstoff zum Oxyde.

Demnach besteht das krystallisirte Kali aus:

2,028 Kaliumoxyd	49,90
2,037 Wasser oder in 100 Theilen aus:	50,10
	100,00.

Aber diese Angaben bedürfen einer geringen Berichtigung.

Nach Dumas besteht das krystallisirte Kalihydrat, das in der Rothglühhitze erhitzt ist, aus:

1 At. Kaliumoxyd . .	587,915 =	83,95
1 - Wasser . . .	112,480 =	16,05
	700,395	100,00.

Der Sauerstoff des Kalis verhält sich dann zu dem des Wassers wie 1:1. Walter glaubt, dass das krystallisirte Kalihydrat zu betrachten sein könnte, als bestehend aus:

1 At. Kaliumoxyd . .	587,915 =	51,10
3 - Wasser . . .	562,400 =	48,90
	1150,315	100,00.

Sein Atomengewicht wäre demnach = 1150,315 und das

Verhältniss des Sauerstoffs des Wassers zu dem des Kalis wie 5:1. Der geringe Unterschied, den man zwischen Analyse und Berechnung findet, kommt gewiss von der geringen Menge Wasser her, die auf der Oberfläche der Krystalle oder zwischen ihren Blättern anhing. Man kann schon die Krystalle nicht wägen, ohne dass sie nicht eine kleine Menge Wasser anzögen. Diese Zahlen zeigen, dass diess getrocknete Kali aus 21, 40 Wasser und 78,60 Kaliumoxyd besteht, welches folgender Formel entspricht:

1 At. Kaliumoxyd.	587,915	= 77,71
1½ At. Wasser . .	168,720	= 22,29
	756,635.	100,00.

Das Kalihydrat verliert demnach durch das Trocknen 3½ Atome Wasser.

---

6) *Neues Verfahren zur Darstellung des Cantharidins,*

von

THIERRY.

(Journal de pharmacie, Januar 1835 pag. 44.)

Robiquet war der erste, der das Cantharidin entdeckte und ihm den Namen gab. Aber die Bereitungsart, die derselbe vorschreibt, ist langwierig, zusammengesetzt und giebt nur eine geringe Menge des Präparats, im Verhältniss zu dem angewandten Material.

Thierry, der schon seit 10 Jahren einen blasenziehenden Wachstaffent bereitete, wollte demselben eine mehr activere Wirkung geben und bestrich deshalb die Oberfläche mit einem ätherischen Auszuge der Canthariden, den er schon vor langer Zeit bereitet hatte. Einige Stunden nachher fand er die Oberfläche des Taffents ganz mit kleinen Krystallen bedeckt.

Er hatte Gelegenheit das Cantharidin nach Robiquet's Vorschrift zu bereiten, allein diese genügte nicht und regte ihn zu neuen Untersuchungen an. Seinem Berichte zufolge kann man das Cantharidin auf drei verschiedene Weisen bereiten, die alle Analogie unter sich haben und nur im Preise des Ausziehungsmittels unter einander differiren. Die Auszugsmittel sind:

1) Aether,
2) aetherhaltiger Weingeist von 40°,
3) Alkohol von 34°,

Welches von den Ausziehungsmaterialien man auch nehmen mag, das Product ist immer dasselbe und wird in derselben Menge erhalten.

Behandelt man die Canthariden mit Aether, so erhält man nur ein wenig grünes Oel als Verunreinigung des Cantharidins und es ist leicht diess von demselben zu trennen.

Nimmt man aetherhaltigen Weingeist, so ist die Menge des Oels grösser und endlich bei der weingeistigen Lösung ist die Menge desselben noch mehr vermehrt. Das Schwerste bei dieser Bereitungsart ist die Trennung des Oels vom Cantharidin, welches das letztere einhüllt.

Die Farbe des ätherischen Auszugs ist gelbgrünlich, weil ein Theil des grünen Oels im Aether aufgelöst ist, die ätherisch-weingeistige Lösung ist mehr gefärbt, wie die vorhergehende und endlich die rein weingeistige ist von fast schwarzer Farbe.

Um das Cantharidin zu erhalten, lässt man die Canthariden mit dem einen oder andern Lösungsmittel mehrere Tage maceriren und giesst dann die Mischung in ein Gefäss zum Filtriren. Wenn die Flüssigkeit sich geklärt hat, giesst man eine neue Menge des Lösungsmittels auf den Rückstand, bis die Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt durchläuft. Den Theil des Lösungsmittels, der noch in den Canthariden enthalten ist, entfernt man dadurch, dass man ein wenig Wasser auf die im Filtrirapparat enthaltenen Canthariden giesst.

Die Tincturen werden gemischt und durch Destillation der Aether oder Alkohol entfernt. Darauf lässt man die Retorte erkalten und den Rückstand so lange in Ruhe, dass das Cantharidin Zeit genug hat zum Krystallisiren. Nach dem Erkalten zeigt sich das Cantharidin entweder in Platten, wenn die Auflösung concentrirt genug war, oder in schönen vierseitigen Nadeln, wenn die Auflösung verdünnter war.

Das so erhaltene Cantharidin ist noch nicht weiss; man unterwirft es daher von neuem der Einwirkung des siedenden Alkohols, in welchen man thierische Kohle wirft, worauf es

nach dem Filtriren und Verdünsten in weissen Krystallen erscheint.

Oder man sammelt die Krystalle auf dem Filtrum, presst dasselbe aus, giesst kalten Weingeist darauf, um das grüne Oel, welches das Cantharidin färbt, zu entfernen; auf diese Weise gelangt man ebenfalls zu einem reinen Präparate. Der kalte Alkohol hat wenig Einwirkung auf das blasenziehende Princip und wenn er auch ein wenig des Cantharidins auflöste, so könnte man diess durch Abdampfen des Alkohols wieder erhalten. Dennoch ist die erstere Reinigungsmethode vorzuziehen, weil sie weniger Weingeist erfordert.

Die Flüssigkeit, mit welcher man das grüne Oel gesondert hat, enthält nur das Cantharidin, was mit dem Oele verbunden war; man kann sich davon überzeugen, wenn man dieselbe bis zur Trockne abdampft und mit Aether behandelt.

Das reine Cantharidin ist geruchlos; erhitzt in einer Glasröhre oder im Oelbade schmilzt es bei 210° und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, die sich am kältern Theile der Röhre in kleinen, prächtigen Nadeln als sublimirtes Cantharidin absetzen. Es bleibt hierbei eine schwarze Masse zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cantharidin in der Kälte nicht auf, wohl aber wenn man es mässig erwärmt; die Auflösung ist flüssig, giesst man sie in Wasser, so schlägt sich das Cantharidin in kleinen Nadeln nieder. Salpetersäure greift in der Kälte das Cantharidin nicht an, warm löst sie dasselbe auf, ohne die Farbe zu verändern. Die erkaltete Auflösung setzt nadelförmige Krystalle ab, deren Menge grösser ist, als die nach der handlung mit Schwefelsäure erhaltene Chlorwasserstoffsäure verhält sich zum Cantharidin wie Salpetersäure.

Kaustisches Kali in verdünnter Lösung, löst das Cantharidin ebenfalls, lässt es aber durch Zusatz von Essigsäure in kleinen Nadeln fallen. Dasselbe findet beim kaustischen Natron Statt. Ammoniak greift das Cantharidin in der Kälte nicht an. Flüssige Oele und fette lösen das Cantharidin in der Hitze auf, lassen es aber nach dem Erkalten wieder fahren; ein Gleiches findet beim Fette Statt.

Nach Plisson's und Henry's Analyse besteht das Cantharidin aus:

Kohlenstoff . .	68,56
Wasserstoff . .	8,43
Stickstoff . .	9,89
Sauerstoff . .	13,15
	100,00.

Da alle die Mittel, deren man sich bisher zur Bereitung blasenziehender Arzeneimittel bediente, so wenig vom Cantharidin beim Erkalten aufgelöst zu halten vermögen, so ist es wunderbar, dass dennoch diese Mittel sehr heftig auf die Epidermis einwirken. Indessen bleibt hier besonders der Theil des Cantharidins aufgelöst, der schon im Thiere mit dem grünen Oele verbunden war.

Um eine Salbe mit Cantharidin zu bereiten, reicht es hin, einen Gran desselben in etwas Weingeist zu lösen und allmählig mit einer Unze Fett zu mischen. Diese Salbe ist sehr wirksam.

Zwei Kilogramme des Cantharidenpulvers geben 8 Gramme des reinen Cantharidins.

Wahrscheinlich ist es, dass die Mittel, deren man sich bedient, um die Thiere zu tödten, auf den Gehalt derselben an Cantharidin Einfluss ausüben.

Das grüne Oel hat nur im frischen Zustande eine rothmachende Kraft und verliert diese mit der Zeit gänzlich.

Anmerkung des Herausgebers.

Das Cantharidin ist hinsichtlich seines Verhaltens gegen Säuren, Alkalien, ätherische und fette Oele ein merkwürdiger Körper. Da es weder im Stande ist Säuren noch Alkalien zu neutralisiren, so hat es weder basische noch saure Eigenschaften. Zum Stearopten und den Kampherarten gehört es seiner chemischen Zusammensetzung und seines Verhaltens gegen fette und ätherische wegen ebenfalls nicht, man ist daher genöthigt, demselben im System der organischen Chemie einen eigenen Platz anzuweisen, vielleicht in der Nähe des Anemonins mit dem es, bis auf die chemische Zusammensetzung manches Aehnliche hat.

7) *Ueber neue Verbindungen des Methylens,*

von

J. Dumas und E. Péligot.

(Annales de Chimie et de physique Tom. LXI. p. 193.)

Fluorhydrat des Methylens. Man kennt noch nicht den Fluorwasserstoffäther und es scheint, als wenn er nicht nach dem Verfahren, wie der Chlorwasserstoffäther dargestellt werden könne. Demnach war es von Wichtigkeit, das Fluorhydrat des Methylens zu bereiten.

Nach einigen fruchtlosen Versuchen gelang es uns vollkommen, wenn wir ein Gemenge von Fluorkalium und schwefelsaurem Methylen gelinde erhitzten. Die Operation gelang sehr schön in Glasgefässen, es entstand schwefelsaures Kali und man erhielt ein Gas, welches, über Wasser aufgefangen, sich darin von allen fremdartigen Beimischungen frei machte und Fluorhydrat des Methylens bildete.

Es ist farblos, ätherisch angenehmen Geruches, brennt mit einer Flamme wie der Alkohol, aber ein wenig blauer. Seine Verbrennung lieferte Fluorwasserstoffsäure, die sich als Rauch verflüchtigte. Es ist wenig auflöslich in Wasser, 100 Theile von 15° nehmen 166 Theile Gas auf. Die eudiometrische Analyse folgt hier:

Fluorhydrat des Methylens . . .	21	34
Sauerstoff	48	60
Rückstand nach der Detonnation .	38	44
Rückstand nach Anwendung des Kalis	17	9
Gebildete Kohlensäure	21	35
Verbrannter Wasserstoff	20	35.

Diess Gas bildet ein gleiches Volumen Kohlensäure, indem es $3\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff absorbirt.

Um das Verhältniss der Fluorwasserstoffsäure zu erkennen, war es nöthig auf die Dichtigkeit des Gases Rücksicht zu nehmen. Hier die Untersuchungen:

Gewicht des leeren Ballons .	A
Derselbe mit trockner Luft gefüllt	A + 1,046
— mit ätherischem Gase	A + 1,241
— mit trockner Luft . .	A + 1,045.

Dichtigkeit des Fluorhydrats des Methylens 1,186. Nach die-

sen verschiedenen Resultaten kann man diess Gas durch die Formel:

1 Vol. Methylen . . 0,4904
1 — Fluorwasserst. 0,6788

1,1692 darstellen.

Hiernach schliesst das Fluorhydrat des Methylens wie das Chlorhydrat dieser Basis und der Chlorwasserstoffäther ein Volumen Säure und ein Vol. Kohlenwasserstoff zu einem Volumen verdichtet, ein.

Man wird bemerken, dass die berechnete Dichtigkeit dieses Aethers erhalten wurde, indem wir annahmen, dass die Fluorwasserstoffsäure aus gleichen Volumen Fluor und Wasserstoff gebildet sei und zwar nach der Theorie von Ampère ohne Verdichtung; diess findet sich auch vollständig durch die Uebereinstimmung der Berechnung und des Versuchs bestätigt. Die Analogie des Chlorhydrats und Fluorhydrats des Methylens lässt keinen Zweifel an der Zusammensetzung der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure *).

Einwirkung des salpetersauren Silbers und Quecksilbers auf Holzgeist.

Man sieht aus unserer Abhandlung über den Holzgeist, dass, wenn man diesen Körper wie den Alkohol in der Hoffnung behandelte, um Knallsilber oder analoge Compositionen zu erhalten, so bildete sich ein weisser Absatz, der uns einer genauen Untersuchung würdig zu sein schien.

Seit dem Erscheinen unserer Abhandlung haben wir diesen Gegenstand wieder aufgenommen und wiewohl die erhaltenen Resultate nur verneinende sind, so glauben wir sie doch veröffentlichen zu müssen, denn sie ersparen den Chemikern unnöthige Versuche, indem sie durch die Analogie des Holzgeistes mit dem Alkohol geleitet, dem Knallsilber und Quecksilber entsprechende Verbindungen erhalten wollen.

Erhitzt man eine Mischung aus Holzgeist, Salpetersäure und Silbernitrat bis zum Sieden, in den zur Bereitung des Knallsilbers gebräuchlichen Verhältnissen, oder in allen möglichen Verhältnissen, so bemerkt man keine bemerkbare Reaction, ehe nicht $^9/_{10}$ der Flüssigkeit verdampft sind. Nur wenn die Sal-

*) Unter Fluorhydrat ist hier stets Fluorwasserstoff verstanden. D. H.

petersäure sehr concentrirt ist und wenn man in einem Destillationsapparat arbeitet, erhält man mit den flüchtigen Producten eine ziemlich bedeutende Quantität des salpetersauren Methylens.

Gegen Ende der Arbeit, wenn die Flüssigkeiten so concentrirt sind, dass das salpetersaure Silber sich beim Erkalten in Masse ausscheidet, zeigt sich beim fortwährenden Sieden eine lebhafte Reaction, eine grosse Menge salpetriger Säure entweicht und ein weisser pulveriger Niederschlag erzeugt sich. Dieser Niederschlag, der sehr schwer durch den Schlag detonnirt, und der mit weissglühenden Kohlen nur schwach verbrennt, ist von uns im ersten Augenblick als ein Silberfulminat betrachtet worden. Eine genaue Untersuchung hat uns gezeigt, dass es aus oxalsaurem Silber bestehe.

Uebrigens ist die Reaction so schwierig hervorzurufen, dass wir lange Zeit bedurften, um für eine Analyse genug von der Verbindung zu erhalten. Es ist nöthig, rauchende Salpetersäure und wasserfreien Holzgeist anzuwenden und am Ende der Operation wiederholt etwas hinzuzusetzen, sonst erhält man nur sehr geringe Mengen des Oxalats.

Hier die Analyse der Substanz:

0,166 geben 0,155 Chlorsilber

0,305 geben 0,087 Kohlensäure und 0,012 Wasser. Hieraus ziehen wir folgende Schlüsse:

	Erhalten.	Berechnet.
Kohlenstoff	7,8	8,0
Sauerstoff	21,9	21,0
Silber	69,9	71,0
Wasserstoff	0,4	0,0
	100,0.	100,0.

Indem wir an die leichte Erzeugung des Knallquecksilbers mittelst Alkohol dachten, versuchten wir natürlicherweise die Erzeugung eines analogen Präparats mittelst des Holzgeistes und salpetersauren Quecksilbers. Fügte man dem Holzgeist salpetersaures Quecksilberoxyd mit überschüssiger Säure hinzu, so setzte sich augenblicklich eine beträchtliche Menge eines gelbweissen Pulvers, von harzigem Ansehen ab, welches sich beim Erhitzen vermehrte. Liess man diess Pulver lange Zeit mit concentrirter Salpetersäure sieden, so erzeugte sich eine Menge

eines weissen Pulvers, welches aus reinem Quecksilberoxalat bestand, wie folgende Untersuchung beweist.

0,806 dieses Stoffes gaben 0,014 Wasser und 0,242 Kohlensäure.

	Erhalten.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	8,3	8,4
Wasserstoff . . .	0,1	0,0
Quecksilber . . .	0,0	69,6
Sauerstoff . . .	0,0	22,0.

Bevor wir diess letztere Resultat erhielten, hatten wir wiederholte Analysen mit dem Körper gemacht, den wir durch unmittelbare Einwirkung des Holzgeistes auf Quecksilbernitrat erhalten hatten. Dieser Körper ist sehr zusammengesetzt, enthält Stickstoff, welcher sich nach Maassgabe der Einwirkung der Salpetersäure zu vermindern scheint; er enthält ferner Wasserstoff, der sich unter denselben Bedingungen zu vermindern scheint.

Hier nun die vollkommene Analyse eines, nach einigen Minuten Siedens erhaltenen Productes:

1,025 des Stoffes gaben 0,042 Wasser und 0,180 Kohlensäure;

0,600 desselben gaben durch Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure 0,452 Quecksilber;

0,700 erzeugten 18 Cubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 12° und 0,75 Barometerhöhe.

Diese Resultate bieten uns dar:

Kohlenstoff . .	4,80	C_2	4,53
Wasserstoff . .	0,44	H_2	0,37
Quecksilber . .	75,30	Hg_2	74,80
Stickstoff . .	2,70	Az	2,60
Sauerstoff . .	16,76	O_6	17,70
	100,00		100,00.

Diess führt uns zu einer so zusammengesetzten Formel, dass wir uns nur begnügen sie anzuzeigen, ohne Vortheil daraus ziehen zu wollen.

$$2(C_2\ H_2\ O_3,\ Hg\ O) + Az_2\ O_3\ Hg_2\ O.$$

Sie bezeichnet eine Verbindung aus 2 At. ameisensaurem Quecksilberoxyde, und einem Atome salpetrigsaurem Quecksilberoxydule.

Diese Verbindung hätte eine genauere Untersuchung verdient, allein andere Untersuchungen haben uns daran verhindert.

Isomerischer methylenschwefelsaurer Baryt. Liessen wir

wasserleere Schwefelsäure mit Holzgeist in Verbindung treten, verdünnten dann die Flüssigkeit mit Wasser und übersättigten sie mit Baryt, so erhielten wir schwefelsauren Baryt und methylenschwefelsauren Baryt, der aufgelöst blieb. Bei diesem letztern wurde der Ueberschuss von Baryt durch Kohlensäure zersetzt, und dann bei niedriger Temperatur concentrirt, gab bei langsamer Krystallisation sehr dünne, abgestumpfte, lange Prismen, die an der Basis rhomboidalisch zu sein schienen. Unter denselben Umständen gab das gewöhnliche Sulphomethylat ganz von diesen verschiedene Krystalle.

Das im leeren Raume getrocknete Salz lieferte:

1,188 desselben 0,766 schwefelsauren Baryt

1,500 - 0,237 Wasser und 0,377 Kohlensäure, woraus man folgern kann auf:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	6,95	6,89
Wasserstoff . .	1,75	1,66
Schwefelsauren Baryt	64,70	65,15.

Die Berechnung ist auf die Formel $BaO + SO_3 + C_2H_4 . SO_3 . H_2O$ gestützt. Es scheint, als wenn eine Reihe isomerischer methylenschwefelsaurer Verbindungen bestehe, welche durch Einwirkung der wasserleeren Schwefelsäure auf Holzgeist entstehe.

Methylenweinsteinsaurer Baryt. Weinsteinsäure löst sich sehr gut in Holzgeist auf; dasselbe findet mit dem Baryt Statt. Diess brachte uns auf den Gedanken, eine Verbindung der Methylenweinsteinsäure mit dem Baryt durch einfache Vermischung herzustellen. So wie man beide Körper in Berührung bringt, so bildet sich ein Niederschlag, der gesammelt und mit wasserleerem Holzgeist abgespühlt, bei der Analyse aus:

1,065 des Stoffes 0,500 schwefelsauren Baryt

1,000 - - 0,275 Wasser und 0,865 Kohlensäure liefert. Diess beträgt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff . .	23,9	25,3	C_{10}
Wasserstoff . .	3,0	3,3	H_{16}
Baryt . . .	30,8	31,8	BaO
Sauerstoff . .	41,3	39,6	O_{12}.

Hieraus kann man für das Salz folgende rationelle Formel bilden:

$$(C_4H_4O_5 + BaO) + (C_4H_4O_5 + C_2H_4 + H_4O_2).$$

In dem Augenblicke, wo sich diess Salz bildet, erscheint es gallertartig. Wäscht man es mit Wasser, so wird es körnig und verändert sich in einfachen, weinsteinsauren Baryt.

Gegen unser Erwarten gab uns die in Holzgeist aufgelöste Oxalsäure, mit dem in demselben Lösungsmittel gelösten Baryt, nur gewöhnlichen oxalsauren Baryt $= Ba\,O + C_2\,O_3 + H_2\,O$.

Mit reiner Essigsäure erhielten wir essigsauren Baryt, der 58,5 Baryt enthielt, und einem wasserleeren Barytsalze zu entsprechen schien $= Ba\,O + C_4\,H_6\,O_3$.

Benzoësäure lieferte unter diesen Umständen ein Salz, welches 39,9 Baryt enthielt und der Formel eines wasserleeren, benzoësauren Baryts entsprach $= Ba\,O + C_{14}\,H_{10}\,O_3$.

---

8) *Ueber die chemische Wirkung des Lichtes auf das Quecksilberjodür und dessen Zersetzungsproducte,*

von

Dr. Wilibald Artus, Privatdocent an der Universität Jena.

Dass das Licht einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die Gebilde des organischen, als auch auf die des anorganischen Reiches hat, beweisen die vielen und mannigfaltigsten Veränderungen, die durch dasselbe in der Natur hervorgerufen werden. Die gewöhnlichste Wirkung desselben ist, dass es bleicht und die meisten Pflanzenpigmente vernichtet, wovon uns die aus den Flieder- und Kirschblättern bereitete geistige grüne Tinctur ein sehr überraschendes und interessantes Beispiel liefert, die, wenn sie nur einige Minuten den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, ihre grüne Farbe verliert, die sie sehr lange behauptet, wenn man dieselben in vor dem Lichte geschützten Räumen aufbewahrt.

Eben so wird die reine concentrirte Salpetersäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas gelb gefärbt; ferner reducirt es die meisten oxydirten Körper, wie namentlich die Silber- und Goldsolution, am auffallendsten zeigt dieses das Chlorsilber (Hornsilber) und auf eine dieser analoge Weise das Quecksilberjodür (einfach Jodquecksilber, Hydrargyrum jodatum), welches entweder durch anhaltendes Zusammenreiben von gleichen Mischungsgewichten Quecksilber und Jod, oder auf hydrochemischem Wege durch Niederschlagen einer sehr verdünnten Lösung eines *Quecksilberoxydulsalzes*, z. B. des sauren salpetersauren Quecksilberoxydul, mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium erhalten wird, welches, wenn es in vor dem Lichte geschützten Räumen getrocknet wird, gelb erscheint, hingegen dem Sonnenlichte ausgesetzt, augenblicklich dunkelolivenfarben gefärbt wird.

Da man schon seit einiger Zeit dieses Präparat als Arzneimittel zu gebrauchen angefangen hat, so musste es auch wünschenswerth sein, die chemische Metamorphose, die das-

selbe durch den Einfluss des Lichtes erleidet, näher zu betrachten, und die Zersetzungsproducte chemisch zu erforschen.

Wie bereits schon oben erwähnt, wird das Quecksilberjodür, wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt war, augenblicklich dunkelolivenfarben gefärbt. Um nun zu entscheiden, auf welche Weise jene Veränderung hervortritt, und worin diese ihren Grund habe, wurde ein Theil desselben mit Wasser in der Wärme behandelt, und die erhaltene Flüssigkeit mit den dazu erforderlichen Reagentien auf einen Gehalt an freiem Jod geprüft, jedoch alle diese verhielten sich indifferent; diesen analog verhielten sich die abfiltrirten Flüssigkeiten, die durch dieselbe Behandlung mit Alkohol und Aether erhalten wurden. Diess beweist, dass die Farbenveränderung, die das Quecksilberjodür an dem Lichte erleidet, nicht von sich ausgeschiedenem Jod abhängig ist.

Ein anderer Theil wurde feucht in ein kleines Cylinderglas, welches mit einer Gasentwickelungsröhre in Verbindung gebracht wurde, gegeben, deren äusseres Ende in eine mit Wasser abgesperrte Glocke tauchte, worauf der ganze Apparat mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, wodurch ich eine der Jodwasserstoffsäure ähnlich riechende Flüssigkeit erhielt, die einen stechenden, sauren, schrumpfenden Geschmack besass, und die, der Luft ausgesetzt, braun gefärbt wird; mit Braunstein erhitzt gab sie violette Dämpfe von Jod aus, mit Chlorwasser vermischt wird die Flüssigkeit von sich ausscheidendem Jod getrübt, ferner erzeugte dieselbe, nachdem sie mit etwas Kali neutralisirt worden war, in den Auflösungen der Quecksilberoxydsalze einen scharlachrothen Niederschlag von Quecksilberjodid. Diese Flüssigkeit zeigte demnach genau dieselben Eigenschaften, die vorzugsweise die Jodwasserstoffsäure charakterisiren.

Demnach wäre der Grund der chemischen Metamorphose, die das Quecksilberjodür durch die Luft erleidet:

1) in der Wasserzersetzung,

2) in der leichten Oxydirbarkeit des Quecksilbers, und endlich in Folge dessen

3) in der Bildung der Jodwasserstoffsäure zu suchen.

Man müsste demnach das dem Lichte ausgesetzte Quecksilberjodür als eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Quecksilberjodür betrachten.

Ein anderer Theil, der vorher in einem Wasserbade gelinde ausgetrocknet war, verhielt sich am Lichte beinahe indifferent. Dieses Verhalten beweist daher, dass jene Metamorphose nur bei Gegenwart von Wasser und unter Mitwirkung des Lichtes Statt finden könne. Es möge diese Erscheinung zugleich ein Wink für die Bereitung dieses Präparates sein, dass man dieses nur in möglichst vor dem Lichte geschützten Räumen darstellen und aufbewahren müsse.

Organische Chemie.

I.

Ueber Benzoëšäure, ihre Zersetzungsproducte und die Verbindungen dieser mit andern Körpern, so wie über das ätherische Oel der Spiraea ulmaria, zusammengestellt

von

G. W. Scharlau.

Die früheren Untersuchungen von **Liebig** und **Wöhler** lehrten uns, dass die Benzoëšäure, eine Verbindung des Sauerstoffs mit einem Radicale: Benzoyl $= C_{14} H_{10} O_2$ sei und dass diess Radical ebenfalls im Stande sei, sich mit Wasserstoff zum Bittermandelöl und Benzoin zu verbinden. Wir wissen ferner, dass diess Radical sich auch mit Chlor zum Chlorbenzoyl vereinigt. Die Reihe dieser Verbindungen finden wir in folgenden Formeln ausgedrückt:

1) Benzoyl $= C_{14} H_{10} O_2$
2) Benzoyloxyd, Benzoëšäure $= C_{14} H_{10} O_2 + O$
3) Benzoylwasserstoff $= C_{14} H_{10} O_2 + H_2$
4) Chlorbenzoyl $= C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$.

Wir finden hier, dass an die Stelle des Sauerstoffs ein Aequivalent Wasserstoff oder Chlor tritt.

Mitscherlich's Untersuchungen haben indessen nachgewiesen, dass die Benzoëšäure als eine Verbindung eines neuen Kohlenwasserstoffs $= C_3 H_3$ mit Kohlensäure betrachtet werden könne. Mengt man 1 Theil Benzoëšäure mit 3 Theilen Kalkhydrat und erwärmt das Gemenge sehr langsam in einer Retorte, so geht Wasser und ein dünnflüssiger, ölartiger Körper über, der leichter als Wasser ist. Die Kalkerde enthält

nichts als Kohlensäure und löst sich vollkommen in Säuren unter Aufbrausen auf. Die Benzoësäure zerfiel also in den ölartigen Körper und Kohlensäure. Die Untersuchung dieses Körpers zeigt denselben als klar, farblos, eigenthümlich riechend; er löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser, siedet bei 86°, erstarrt im schmelzenden Eise, wird bei + 7° wieder flüssig und hat ein spec. Gew. = 0,85. Unverändert verhält es sich gegen Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, Kalium bleibt davon unverändert, woraus sich die Abwesenheit des Sauerstoffs ergiebt.

Chlor und dieser neue Körper, den Mitscherlich*) Benzin nennt, verbinden sich im Sonnenlichte und es entsteht, wenn genugsam Chlor vorhanden war, Chlorbenzin. Die Krystalle riechen eigenthümlich, sind erst bei erhöhter Temperatur flüchtig, schmelzen bei 132° und destillirten bei 288° zum Theil unverändert über, ein Theil zersetzt sich in Chlorwasserstoffsäure und eine neue Chlorverbindung, Chlorbenzid, die weniger Wasserstoff und Chlor enthält als das Chlorbenzin, weil eben Chlorwasserstoff gebildet wird.

Chlorbenzin = $Cl_3 + C_3 + H_3$

Chlorbenzid = $(Cl_1\frac{1}{2} + C_3 + H_1\frac{1}{2}) + (H_1\frac{1}{2} Cl_1\frac{1}{2})$ Chlorwasserstoff.

Nach der Analyse besteht das Benzin in 100 Theilen *)

aus:	92,46 Kohlenstoff
	7,54 Wasserstoff
	100,00.

Diess spec. Gew. des Benzindampfs = 2,77. Aus der Analyse und der Dichte des Dampfs folgt, dass ein Maass Benzindampf besteht aus:

3 Maass Kohlenstoffgas	= 3 × 0,8437	= 2,5314
3 Maass Wasserstoffgas	= 3 × 0,0688	= 0,2064
		2,7378.

Um nun die Bildung des Benzins und der Kohlensäure aus der Benzoësäure zu erklären, muss man den ganzen Sauerstoffgehalt der krystallisirten Benzoësäure von der Zusammensetzung derselben abziehen, und enthält auf diese Weise Benzin und zwei Atome Kohlensäure. Die Benzoësäure ist also ein kohlensaurer Kohlenwasserstoff von dem die Kohlensäure durch Einwirkung einer starken Base abgeschieden werden kann.

*) Poggendorff's Annal. XXXV.

Benzoësäure $= C_{14} H_{12} O_4 - (C_2 + O_4$ Kohlensäure)
Benzin $= C_{12} H_{12}$

Hiermit stimmt sehr gut das spec. Gewicht des Benzoësäuredampfs das = 4,27 ist, denn

1 Vol. Benzingas, dessen Spec. Dichtigkeit	= 2,74378
1 Vol. Kohlensäure	= 1,52450
	4,26828.

Benzoylwasserstoff $= C_{14} H_{10} O_2 + H_2$ kann hiernach betrachtet werden als eine Verbindung von Benzin mit Kohlenoxyd.

Benzin	$= C_{12} H_{12}$
Kohlenoxyd	$= C_2 \quad O_2$
	$C_{14} H_{12} O_2$.

Die Analyse des Chlorbenzins hat nachgewiesen, dass es besteht aus:

25,14 Kohlenstoff	$= C_3$
2,06 Wasserstoff	$= H_3$
72,80 Chlor	$= Cl_3$.

Bei der Bildung des Chlorbenzids aus dem erhitzten Chlorbenzin haben wir zugleich die Bildung von Chlorwasserstoff beobachtet und sind im Stande, bei einer solchen Erwärmung in einem Glaskolben, dass das verflüchtigte Chlorbenzin immer wieder zurückfliessen muss, alles Chlorbenzin in Chlorbenzid und Chlorwasserstoff zu zerlegen. Leichter noch kann die Umwandlung durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von Baryt oder Kalkhydrat bewerkstelligt werden, es entsteht Wasser, Chlorbarytium oder Chlorcalcium und Chlorbenzid. Das Chlorbenzid ist ölartig, farblos, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Benzin, Aether und Alkohol; Säuren und Alkalien zersetzen es nicht, das spec. Gewicht ist = 1,457 bei + 7° C, das des Dampfs 6,37. Der Siedepunct ist bei 210°. Die Analyse zeigte:

39,91 Kohlenstoff
1,62 Wasserstoff
58,47 Chlorwasserstoff,

und die Zerlegung des bei der Zersetzung des Chlorbenzins gebildeten Chlormetalls zeigt, dass genau die Hälfte Chlor und Wasserstoff vom Chlorbenzin entfernt ist. Demnach besteht das Chlorbenzid aus:

3 At. Kohlenstoff
1½ - Wasserstoff
1½ - Chlorgas.

Brom verbindet sich mit dem Benzin nur ebenfalls unter Einwirkung des Sonnenlichts. Die entstehende feste Verbindung verhält sich dem Chlorbenzin analog, und ist eine demselben analoge Verbindung: Brombenzin, welches durch Erhitzen für sich oder mit Barythydrat in Brombenzid und Bromwasserstoff oder Brombarytium und Wasser zerfällt.

Benzin mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, wird nicht zerlegt, rauchende dagegen verbindet sich damit unter Wärmeentwickelung und bildet eine Flüssigkeit, die zwar leichter als Salpetersäure aber schwerer als Wasser ist. Sie scheidet sich ab und fällt nach der Verdünnung der Säure mit Wasser, zu Boden. Wird die anhängende Salpetersäure duch Auswaschen mit Wasser von der Flüssigkeit entfernt und diese destillirt, so erhält man sie rein. Sie ist gelblich gefärbt, riecht dem Bittermandel- und Zimmetöl ähnlich, schmeckt süss, löst sich in Wasser wenig, in Alkohol und Aether vollständig, in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ebenfalls, lässt sich mit verdünnter Salpetersäure unverändert destilliren, mit concentrirter Schwefelsäure wird sie aber in der Hitze zerlegt, Kohle ausgeschieden und schweflige Säure gebildet. Chlor und Brom wirken nur darauf, wenn beide in Dampfform durch ein heisses Rohr geleitet werden, es bildet sich dann Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Kalium damit erwärmt, detonnirt heftig, Kaliumoxyd in Alkohol färbt die Flüssigkeit intensiv roth. Das spec. Gewicht ist bei 15° = 1,209, Siedepunct bei 213°. Bei + 3° erstarrt die Flüssigkeit nicht ganz zu kleinen Nadeln. Spec. Gewicht des Dampfs = 4,40.

Die Analyse gab:

58,53	Kohlenstoff	= 12 At.
4,08	Wasserstoff	= 10 At.
11,20	Stickstoff	= 2 At.
25,99	Sauerstoff	= 4 At.
99,80.		

Mitscherlich*) nennt diese Verbindung: Nitrobenzid und sieht sie an als bestehend aus 1 Maass Benzidgas und 1 Maass Salpetersäuregas ¼ — Maass Sauerstoff, und auf die Weise gebildet, dass sich Wasserstoff vom Benzid mit ¼ Maass Sauerstoff der Salpetersäure verband. Das Nitrobenzidgas besteht demnach aus:

*) Poggendorff's Annal. XXXII.

3 Maass Kohlenstoffgas } bildet mit ½ M. Wasserstoff Benzin
2½ - Wasserstoff }
½ - Stickstoff } bildet mit ¼ M. Sauerstoff die Salpetersäure = $N^2/_4 + O5/_4$.
1 - Sauerstoff }

Wird das Nitrobenzid = C_{12} H_{10} N_2 O_4 mit Kalkerde oder Kalilösung destillirt, so wird es nur in sehr geringem Maasse zersetzt; wird hingegen, wie oben bemerkt, Kali in Alkohol gelöst, so zersetzt es das Nitrobenzid sehr schnell, es entsteht ein Kalisalz und eine neue Verbindung, die von Kali nicht mehr zersetzt wird. Die rothe Flüssigkeit, die entstanden ist, giebt bei der Destillation eine rothe Substanz, die beim Erkalten krystallisirt. Man löst diese Krystalle in Aether und lässt dieselben aufs neue krystallisiren. Aether und Alkohol lösen diesen Körper leicht, Wasser nur wenig auf, Kalilösung, Ammoniak und Chlorwasserstoff lösen ebenfalls nur wenig auf. Concentrirte Salpeter oder- Schwefelsäure lösen die Krystalle auf, Wasser scheidet sie wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erhitzen, Kohle wird abgeschieden und durch Reduction der Schwefelsäure, schweflige Säure gebildet. Die Krystalle schmelzen bei 65°, sieden bei 193° und destilliren unzersetzt über. Die Analyse gab:

79,16	Kohlenstoff	= 12
5,45	Wasserstoff	= 10
14,95	Stickstoff	= 2
99,56.		

Mitscherlich nennt diesen Körper, weil er durch Verlust des Sauerstoffs aus dem Nitrobenzid entstanden ist, Stickstoffbenzid.

Wird zur Auflösung der wasserleeren Schwefelsäure im ersten Hydrat derselben, oder zur Nordhäuser Säure, Benzin in kleiner Menge so lange hinzugesetzt, als noch davon aufgelöst wird, so entsteht nach der Verdünnung mit Wasser die Absonderung von Benzin und einer geringen Menge von Krystallen. Sättigt man das Gemisch von Benzin und Schwefelsäure mit Baryterde, so erhält man in der Lösung ein auflösliches Barytsalz, welches durch schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt ein Salz giebt, bestehend aus: Kupferoxyd mit der Säure des Barytsalzes, benzinschwefelsaures Kupferoxyd. Verbindet man dagegen Benzin mit wasserleerer Schwefelsäure, so bildet

sich ohne Zersetzung des Benzins eine in Wasser auflösliche zähe Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle in grösserer Menge absondern, wie bei der erstern Verbindung. Wird die Säure mit Baryt gesättigt und wie oben mit schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, so bildet sich benzinschwefelsaures Kupferoxyd und öfter ein pulverförmiger Niederschlag beim Abdampfen der Flüssigkeit.

Was nun erstens die auf dem letzteren Wege in grösserer Menge erhaltenen Krystalle betrifft, so sind diese in Alkohol und Aether auflöslich, schmelzen bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, diese siedet erst bei ziemlich hoher Temperatur und ist geruchlos. Alkalien sind ohne Einwirkung darauf, Säuren lösen sie auf, Wasser scheidet sie daraus ab. Schwefelsäure damit erhitzt bildet eine Verbindung, die mit Baryt ein auflösliches Salz bildet. Mit, bis zur Zersetzung erhitztem salpetersaurem Kali in Berührung gebracht, detonnirt die Masse heftig. Mit Chlor erhitzt, bildet sich beim Siedepuncte Chlorbenzin. Die Analyse gab:

66,18 Kohlenstoff
4,552 Wasserstoff
35,42 Schwefelsäure.

Weil hier bei der Analyse ein Ueberschuss ist, und aus dem Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff schliesst Mitscherlich, dass diese Verbindung besteht aus:

66,42 Kohlenstoff = 12 C
4,52 Wasserstoff = 10 H
14,49 Sauerstoff = 2 O
14,57 Schwefel = 1 S,

und nimmt an, dass dieser Körper, den er Sulfobenzid nennt, dadurch entstanden sei, dass sich wasserleere Schwefelsäure mit dem Benzin vereinigte, aber aus ihren Elementen 1 Atom Wasser bildeten, welches aus der Verbindung ausgeschieden wurde.

Benzinschwefelsäure wird, wie wir oben gesehen haben, gebildet, wenn zur rauchenden Schwefelsäure Benzin so lange unter Umschütteln hinzugesetzt wird, als noch etwas davon aufgenommen wird. Die Verbindung wird mit Wasser verdünnt, das gebildete Sulfobenzid durch Filtriren getrennt; die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, das auflösliche benzin-

schwefelsäure Barytsalz vom Niederschlage entfernt und genau mit schwefelsaurem Kupferoxyde zerlegt. Es entsteht schwefelsaurer Baryt, der durch Filtriren getrennt wird, und benzinschwefelsaures Kupferoxyd. Das Kupfersalz, die Verbindungen der Säure mit Zinkoxyd, Silberoxyd, Eisenoxydul, Kali, Natron und Ammoniak krystallisiren alle sehr gut, ertragen eine bedeutende Temperatur, ohne zerlegt zu werden, bei 170° verliert das Kupfersalz alles Wasser und wird bei 220° noch nicht zersetzt. Scheidet man das Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff ab, so kann man die Benzinschwefelsäure bis zu einer krystallinischen Masse verdicken; noch mehr erhitzt zerlegt sie sich*). Die Analyse gab von 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

38,28	Kohlenstoff	= 12
2,637	Wasserstoff	= 10
20,55	Kupferoxyd	= 1
42,08	Schwefelsäure	= 2
103,547.		

Aus dem entstandenen Ueberschusse und dem Verhältnisse des Wasserstoffs zum Kohlenstoff schliesst Mitscherlich, dass auch hier in dieser Verbindung, aus der Vereinigung des Benzins mit wasserfreier Schwefelsäure, ein Atom Sauerstoff der Säure und 2 Atome Wasserstoff des Benzins ausgeschieden sind und dass man daher die Verbindung betrachten müsse, als bestehend aus:

$$C_{12}\ H_{10}\ S_2\ O_5.$$

Concentrirte Salpetersäure und englische Schwefelsäure lösen die Benzoësäure auf, ohne sich mit ihr zu verbinden, denn Wasser scheidet beide Säuren wieder ab. Ganz anders aber ist die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzoësäure, es entsteht 2tes Hydrat der Schwefelsäure und eine zähe Masse. Man löst diese auf in Wasser und sättigt die Säure mit kohlensaurem Baryt. Es entsteht schwefelsaurer Baryt und ein auflösliches Barytsalz, welches nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in schönen Krystallen sich abscheidet. Das durch Wasser aufgelöste und krystallisirte Salz reagirt sauer, verändert sich an der Luft nicht; durch rauchende Salpetersäure wird die Schwefelsäure nicht getrennt. Bis 200° erhitzt verlieren die Krystalle ihr Wasser und diess beträgt in 100 Theilen 9,51. Die Baryterde beträgt in 100 Theilen 28,36, demnach verhält

*) Poggendorff's Annal. XXXII.

sich der Sauerstoff des Krystallwassers zu dem des Baryts wie 1 : 3. Nach der Untersuchung über die Zusammensetzung des Salzes finden wir, dass die Menge der Schwefelsäure gerade noch einmal so gross ist, als sie sein müsste, um mit dem Baryt ein neutrales Salz zu bilden; es ist demnach hier, wie in den weinschwefelsauren und methylenschwefelsauren Salzen ein Atom Schwefelsäure mit der organischen Substanz verbunden. Die Analyse gab:

28,36 . .	Ba. O.	=	1 At.
14,84 . .	S. O_3	=	2 -
31,40 . .	C	=	14 -
1,86 . .	H	=	10 -
23,54 . .	O	=	3 -

99,90. Das Fehlende ist Sauerstoff.

Hiernach besteht das Salz aus:

1 At. Benzoësäure = C_{14} H_{10} O_3
1 - Baryt
2 - Schwefelsäure *).

Fällt man den Baryt mit Schwefelsäure, so erhält man die Benzoëschwefelsäure rein. Sie wird abgedampft, kann bis 150° ohne Zersetzung erhitzt werden, erstarrt zu einer weissen Masse, ist sehr hygroskopisch, verliert durch Erhitzen diess Wasser wieder. Sättigt man das saure auflösliche Barytsalz mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine neutrale Verbindung, welche aus:

55,90 Benzoëschwefelsäure
44,10 Baryt besteht.

Alle anderen damit von Mitscherlich verbundenen Basen, durch doppelte Wahlverwandtschaft aus dem neutralen oder sauren benzoëschwefelsauren Baryt mit einer andern schwefelsauren Base gebildet, bildeten ebenfalls neutrale und saure Salze. Alle Verbindungen von Kali, Natron, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Magnesia zu sauren Salzen, krystallisiren sehr schön.

Die Resultate dieser Untersuchungen von Mitscherlich waren eine Menge neuer Körper, deren Zusammensetzung und Darstellung von grösster Wichtigkeit für die organische Chemie werden wird. Sie führten den ausgezeichneten Entdecker

*) Poggendorff's Annal. XXXII.

ferner zu Ansichten über die Anordnung der Atome über organische Verbindungen, die wir am Schlusse dieser Abhandlung kurz mittheilen werden.

Gehen wir jetzt zu den Untersuchungen von Eugène Péligot*) über die Resultate der Destillation des benzoësauren Kalkes. Mitscherlich wandte zu seinen Untersuchungen bei der Destillation der Benzoësäure, einen Ueberschuss von Kalkerde, Péligot hingegen nahm krystallisirten neutralen benzoësauren Kalk und erhielt andere Resultate wie Mitscherlich.

Wird neutraler, krystallisirter benzoësaurer Kalk bis 300° C. erhitzt, so bildet sich Kohlensäure und ein braunes Oel. Diess letztere wird, weil es ein Gemisch mehrerer Substanzen ist, im Wasserbade destillirt. Zuerst geht ein leichtes, klares Oel, bei 82° C. siedend und nach Bittermandelöl riechend, über.

Destillirt man jetzt über freiem Feuer, so kommt Wasser und ein zweites Oel, dessen Siedepunct bei 250° C. ist. Aus diesem Oele scheiden sich beim Erkalten gewöhnlich Krystalle aus, welche Péligot für Naphtalin erklärt. Setzt man diess Oel einer Temperatur von — 20° aus, so trübt es sich, bildet zwei Schichten, von denen das oben schwimmende Oel mit dem Namen: Benzon benannt ist.

Péligot's Abhandlung, die schon ausführlich im Jahrgang 1834 dieses Journals mitgetheilt ist, und dessen Resultate nur des Zusammenhangs und Vergleichs wegen erwähnt sind, enthält nun folgende Folgerungen:

1) Das Hauptproduct der Destillation benzoësaurer Salze würde Benzon sein, wenn man eine solche Temperatur anwenden könnte, dass nicht neue Zersetzungsproducte des Benzons gebildet würden und die Salze völlig wasserfrei wären.

Das Benzon besteht aus C_{13} H_{10} O und wird gebildet durch Bildung von 1 At. Kohlensäure aus der Benzoësäure:

Benzon	=	C_{13} H_{10} O
Kohlensäure	=	C O_2
Benzoësäure		C_{14} H_{10} O_3.

2) Das klare, flüchtige Oel ist nach der Analyse eine Kohlenwasserstoffverbindung = C_3 H_3, ähnlich der von Faraday bei der Zersetzung des Oels durch Wärme entdeckten. Die Uebereinstimmung dieses Körpers mit dem Benzin und die Ei-

*) Annal. de chimie et de physique T. LVI. p. 59.

genschaften desselben, sich gegen Chlor, Brom, Säuren und Alkalien ebenso wie das Benzin zu verhalten, geben uns den Beweis der Identität.

3) Da die Zersetzung des neutralen benzoësauren Kalkes immer erst bei sehr hoher Temperatur Statt findet, so geht der gebildete kohlensaure Kalk wieder in Aetzkalk über und dieser wirkt zerlegend auf das Benzon, entzieht diesem Kohlenstoff und Sauerstoff, Kohlensäure bildend, und bildet Naphtalin. Den Beweis dafür findet Péligot erstens in der Zusammensetzung des Naphtalins und zweitens darin, dass Aetzkalk mit Benzon destillirt, Naphtalin und kohlensauren Kalk bilden.

Die Untersuchungen über das Benzoyl wurden von A. Laurent (Annales de chim. et phys. T. LIX. p. 397) fortgesetzt; es war seine Aufgabe, das Benzoyl, dessen Verbindungen bekannt sind, isolirt darzustellen. Laurent erhielt eine harzige Substanz, die bei Destillation des Bittermandelöls oder Benzoylwasserstoffs erhalten wurde, und zwar, als man die Destillation mittelst Brunnenwassers bewerkstelligte. Dieser harzige Körper besteht nach Laurent aus einem Oel, welches Bittermandelöl enthält, das mit diesem isomerische Benzoin und einem krystallisirten Körper, den Laurent Benzimid nennt. Siedender Alkohol entzieht diesem Gemisch das Oel und Benzoin. Der Rückstand, der Benzimid ist, und etwas, aus der siedenden Lösung nach dem Erkalten sich ausscheidendes Benzimid werden mit so viel siedendem Alkohol behandelt, dass alles aufgelöst wird. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das Benzimid in Nadeln. Es ist weiss, geruchlos, sehr leicht und perlmutterartig glänzend, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt und verflüchtigt sich unzersetzt. Entzündet brennt der Benzimiddampf mit rother, russender Flamme und hinterlässt einen braunen Rückstand. Heisse concentrirte Salpetersäure lösen es ohne Zersetzung auf. Wird das Benzimid mit Alkohol und Salpetersäure erhitzt, so entweicht salpetrige Säure und es bildet sich ein farbloses Oel. Aus dem Verhalten dieses Oels gegen Kali und aus dem Umstande, dass die Verbindung mit Kali, durch Chlorwasserstoff, Benzoëssäure abscheidet, schliesst Laurent, dass das Oel Benzoëäther sei. Die Salpetersäure enthält Ammoniak. Siedende Chlorwasserstoffsäure löst das Benzimid auf, desgleichen nordhäuser Schwe-

felsäure, welche damit dunkelblau wird, wenn das Benzimid völlig trocken war. War Wasser zugegen, so ist die Lösung dunkelgrün und wird später gelb. Wird Benzimid mit englischer Schwefelsäure erhitzt, so wird die Mischung grün, dann gelb und endlich schwarz; Benzoësäure sublimirt sich.

Nach der Analyse besteht das Benzimid aus:

Kohlenstoff	74,99	$= C_{14}$
Wasserstoff	4,80	$= H_{11}$
Sauerstoff	14,02	$= O_2$
Stickstoff	6,19	$= N$
	100,00.	

Hiernach sieht Laurent das Benzimid an, als ein saures, benzoësaures Ammoniak, welches 2 Atome Wasser verloren hat. Die Bildung von Benzoësäure mittelst Schwefelsäurehydrat erklärt er durch Zersetzung eines Atoms Wasser:

1 At. Benzimid $= C_{14} H_{11} O_2 N$

½ At. Schwefelsäurehydrat $= ½ (S O_3) + H_2 O.$

Benzoësäure $= C_{14} H_{10} O_3$

½ At. Ammoniak $= H_3 N$ verbindet sich mit ½ At. Schwefelsäure.

Ein Gleiches findet beim Erhitzen mit Kalihydrat Statt. Beim Alkohol und der Salpetersäure wird 1 At. Hydratwasser des Alkohols zerlegt, Ammoniak verbindet sich mit der Salpetersäure und die gebildete Benzoësäure mit dem gebildeten Aether.

1 At. Benzimid $= C_{14} H_{11} O_2 N$. ½ At. Salpetersäure $= N + O_2 ½$

1 At. Alkohol $= C_4 H_8 + H_4 O_2$

1 At. Benzoësäure $= C_{14} H_{10} O_3 +$ Aether $= C_4 H_{10} O$

½ At. Ammoniak $= H_3 N +$ ½ At. Salpetersäure $= N + O_2 ½$.

Liebig's und Wöhler's Benzamid entspricht dem neutralen benzoësauren Ammoniak weniger 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Aus der Thatsache, dass die Benzoësäure mit Stickstoff und Wasserstoff zwei verschiedene Verbindungen liefert, schliesst Laurent, dass die Ammoniaksalze im Allgemeinen zweierlei Amide liefern können, von denen die einen wie Benzamid und Oxamid einfachen Stickwasserstoff $= H_4 N_2$ enthalten und den neutralen Salzen entsprechen, die andern wie das Benzimid und Succimid den sauren Salzen entsprechen und doppelten Stickwasserstoff $= H N$ enthalten. Benzoin ist

die isomere Verbindung des Benzoyls mit Wasserstoff und wird durch Behandlung des Bittermandelöls mit Kali erhalten. Das aus dem Harz erhaltene Benzoin fand Laurent bestehend aus:

78,632 Kohlenstoff = C_{14}
5,772 Wasserstoff = H_{12}
15,577 Sauerstoff = O_2
100,001.

Die Analyse stimmt mit der von Liebig und Wöhler gemachten überein, demnach Benzoyl = $C_{14} H_{10} O_2$ mit Wasserstoff = H_2.

Laurent liess das Benzoin schmelzen und fortwährend Chlorwasserstoff darüber hinstreichen; es entstand Chlorwasserstoff und Benzoyl. Diess wurde in Alkohol gelöst und zum Krystallisiren gebracht. Die Krystalle sind regelmässige, sechsseitige Prismen von 120°, die mit 3 fünfeckigen Erdflächen versehen sind, haben glasigen Bruch, knirschen zwischen den Zähnen. Erhitzt schmelzen sie, verflüchtigen sich unzersetzt, und erstarren bei 92° C. zu einer festen, fasrigen Masse, sind unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; entzündet brennen die Krystalle mit rother, russender Flamme, Schwefelsäure löst sie in der Hitze unzersetzt auf und Wasser schlägt diesen Stoff unzersetzt aus der Lösung nieder. Wird das Benzoyl mit Kalium erhitzt, so schmilzt es, später entzündet es sich mit violettem Lichte und Ablagerung wie Kohle. Beim Sieden mit Kali und Wasser bleibt es unverändert, setzt man Alkohol zu, so wird die Farbe violett, verschwindet jedoch wieder beim fortgesetzten Kochen. Die zur Trockne abgedampfte Lösung löst sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe auf, durch Verdünnung mit Wasser verschwindet die Farbe und es scheidet sich ein farbloses Oel ab, das bald krystallisirt, durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure aber rosenroth wird. Das auf diese Weise erhaltene Benzoyl zeigte sich beim Erhitzen mit Kalk als frei von Chlor, weil nur kohlensaurer Kalk und kein Chlorcalcium gebildet wurde. Die Analyse gab:

80,79 Kohlenstoff = C_{14}
4,77 Wasserstoff = H_{10}
14,44 Sauerstoff = O_2.

Der Unterschied zwischen Benzoylwasserstoff und dem isomeren Benzoin muss, da die Analyse beider, gleiche Resultate, die Einwirkung des Chlors aber verschiedene Producte giebt,

in einer andern Anordnung der Atome bestehen. Das von Dumas aufgestellte Gesetz lautet wie folgt:

1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper mit Chlor in Berührung kommt, nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, was er durch Chlor verliert, ein Atom Chlor in seine Verbindung auf;

2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Wasser enthält, verliert er seinen Wasserstoff, ohne dass derselbe durch Etwas ersetzt würde.

Würde diess auf diese vorliegende Thatsache angewandt, so müsste, da das Benzoin 2 At. Wasserstoff, ohne Ersatz von Chlor, verliert, Wasser $= H_2 O$ mit einem neuen Radical $= C_{14} H_{10} O$ in demselben verbunden sein. Laurent folgert ferner, dass das von ihm dargestellte Benzoyl nicht Benzoyl sei, sondern ein isomerer Körper $= C_{14} H_{10} O + O$.

Folgende Gleichungen zeigen den Unterschied in den Producten der Chloreinwirkung auf Benzoylwasserstoff:

I. a) Benzoylwasserstoff $= (C_{14} H_{10} O_2 + H_2$. — Chlorbenzoyl $= C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$.
b) Chlor $= Cl_2$. — Chlorwasserstoff $= Cl_2 H_2$.

II. a) Benzoin $= C_{14} H_{10} O + H_2 O$ — $C_{14} H_{10} O_2 =$ Benzoyl.
b) Chlor $= Cl_2$. — $Cl_2 H_2 =$ Chlorwasserstoff

In einer spätern Untersuchung von Laurent (Annales de chim. et physique. Tome soixantième. pag. 215) über die Einwirkung des Kali auf Benzoyl und das Salz, welches mit Schwefelsäure roth wird, hat derselbe gefunden, dass, wenn man zu einem Tropfen Bittermandelöl etwas concentrirte Schwefelsäure setzt, man ebenfalls eine carminrothe Färbung bemerkt. Hieraus schloss er, dass bei der Behandlung des Benzoyls mit Kali der Benzoylwasserstoff durch Zersetzung des Wassers wieder erzeugt werde, und dass sich benzoësaures Kali erzeugen müsse. Um sich zu überzeugen, ob diese Vermuthung richtig sei, vermischte er in einem kleinen Kolben Benzoyl mit einer weingeistigen Lösung des Kalis, legte eine Röhre an, um das Gas, was sich entwickeln könnte, aufzufangen. Bei einer Temperatur von 40—50° wurde die Flüssigkeit blauröthlich, es entwich kein Gas. Jetzt unterhielt er die Arbeit eine halbe Stunde, ohne die Temperatur über 60—70° steigen zu lassen. Nun hatten sich Krystallblättchen gebildet, diese löste er in ein wenig Wasser auf und setzte etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, worauf

sich eine weisse nadelförmig krystallisirte Masse niederschlug. Laurent sonderte diese Krystalle durch Filtriren, presste sie aus, und löste sie in ein wenig heissem Wasser. Die Krystalle lösten sich vollständig und nur ein Oel blieb zurück, das nach dem Erkalten erstarrte. Aus der wässrigen Lösung sonderten sich nach einiger Zeit Krystalle von Benzoëśäure, die mit der Schwefelsäure sogleich die schöne rothe Farbe annahmen, diese Eigenschaft, selbst durch fünfmaliges Umkrystallisiren nicht verloren und nur durch die Sublimation von der öligen Masse, die eben die rothe Färbung verursacht, befreit werden konnten. Die aus dem Oele gebildete Masse wurde von neuem mit kochendem Wasser behandelt, löste sich jetzt völlig auf, trübte sich jedoch beim Erkalten. Allmählig klärte sie sich auf und liess eine krystallinische Masse fallen, die ein Gemisch aus Benzoëśäure und der öligen Materie zu sein schien. Da diese ölige Materie in kochendem Wasser löslich ist, so kann es weder Benzoïn, noch Bittermandelöl sein, weil aber, ohne Entwickelung von Wasserstoff, sich doch Benzoëśäure erzeugt, so stellt Laurent zwei Hypothesen zur Erklärung dieses Processes auf.

1) Das Benzoyl ist der Jodine oder dem Cyan analog; mit Kali behandelt, giebt es eine Sauerstoffsäure, Benzoëśäure und eine Wasserstoffsäure, welches die ölige, mit Schwefelsäure roth werdende Materie ist.

2) 1 Atom Benzoyl zersetzt ein anderes, um Benzoëśäure zu bilden, das, eines Atoms Sauerstoff beraubt Benzyol wird nun das mit Schwefelsäure roth werdende Oel:

2 At. (C_{14} H_{10} O_2) = (Benzoëśäure = C_{14} H_{10} O_3)
Oeliger Körper = C_{14} H_{10} O, der mit dem früher aufgestellten hypothetischen Radicale C_{14} H_{10} O ganz gleich zusammengesetzt, und zu betrachten ist als Bittermandelöl weniger 1 At. Wasser. Jetzt ist es erklärlich, weshalb das Bittermandelöl durch concentrirte Schwefelsäure roth wird; es kann nur dadurch geschehen, dass demselben 1 At. Wasser entzogen wird. Durch eine neue Destillationsmethode des Bittermandelöls ist Laugier dahin gekommen, das Benzimid stets mit dem Bittermandelöl zu erhalten, demnach ist es also nicht mehr als ein Product des Zufalls zu betrachten. Man weiss, wenn man Wasserdämpfe durch einen Teig von

bittern Mandeln streichen lässt, so erhält man eine grosse Menge des Oels. Man bedient sich dazu eines Wassers, welches schon mehrere Male zur Destillation verwandt worden ist. Man erhält fast immer ein wasserhelles, nicht gelbes Oel, gegen das Ende jedoch wird es ein wenig gelb. Das Wasser, welches das Oel begleitet, trübt sich nach dem Erkalten und setzt eine Masse ab, die durch das Filtrum gesondert ein fettiges Ansehen hat und mit nordhäuser Schwefelsäure eine intensiv indigblaue Farbe annimmt. Setzt man diese Mischung der Luft aus, so wird sie erst grün, dann gelb. Diese Masse ist Benzimid und das gelbe Oel, welches gegen das Ende der Destillation erhalten wird, lässt nach einigen Tagen Krystalle von Benzimid fallen. Um sie zu reinigen, löst man die Krystalle in Alkohol oder Aether und lässt sie krystallisiren. **Laurent** unternahm die Destillation von Bittermandelöl von zwei verschiedenen Fabricanten; beide begannen bei 160° zu sieden und es ging eine Mischung aus Wasser, Bittermandelöl und Cyanwasserstoff über. Der Siedepunct stieg bis 180° und war während der grössten Zeit der Arbeit constant. **Laurent** sonderte das Oel, das bei dieser Temperatur überging. Gegen das Ende der Destillation stieg der Siedepunct plötzlich bis 200°, jetzt wurde die Destillation unterbrochen; in der Retorte blieb ein braunes zähes Oel, welches mit Alkohol behandelt, Benzimid gab.

Laurent unternahm die Analyse des Oels und fand es bestehend aus:

79,29	Kohlenstoff	$= C_{14}$
5,41	Wasserstoff	$= H_{12}$
15,30	Sauerstoff	$= O_2$.
100,00.		

So hätten wir denn eine Menge von Kohlenwasserstoffverbindungen kennen gelernt und wollen sie im Zusammenhange aufstellen:

Benzid $C_3\ H_1{}^1/_2$

Chlorbenzid $C_3\ H_1{}^1/_2\ Cl_1{}^1/_2$

Benzin $C_3\ H_3$

Benzinschwefelsäure $C_{12}\ H_{10} + S_2\ O_5$

Chlorbenzid $C_3\ H_3\ Cl_3$

Sulfobenzid $C_{12}\ H_{10}\ S\ O_2$

Nitrobenzid $C_{12}\ H_{10}\ N_2\ O_4$

Stickstoffbenzid $C_{12}\ H_{10}\ N_2$

Benzon $C_{13}\ H_{10}\ O$

Benzimid $C_{14} H_{11} O_2 N$
Benzamid $C_{14} H_{14} N_2 O_2$
Benzoyl $C_{14} H_{10} O_2$
Benzoin $C_{14} H_{10} O + H_2 O$
Benzoylwasserstoff $C_{14} H_{10} O_2 + H_2$
Chlorbenzoyl $C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$
Benzoësäure $C_{14} H_{10} O_2 + O = C_{14} H_{10} O_3$
Benzoëschwefelsäure $C_{14} H_{10} O_3 + S O_3$.

Die Entdeckung des Benzins und die Art seiner Bildung und seiner Verbindungen, so wie die Isomerie vieler Körper führte Mitscherlich zu der Ansicht, dass es ausser den gewöhnlichen, zwei desondere Classen von Atomen organischer Verbindungen geben müsse. Von diesen enthält die eine Classe Substanzen, deren Bestandtheile inniger mit einander verbunden sind, als es bei den gewöhnlichen Verbindungen derselben mit andern Körpern der Fall ist. Die andere Classe enthält Substanzen, welche durch Verbindung von zwei zusammengesetzten Körpern, oder von einem einfachen und einem zusammengesetzten, entstanden sind, aus welcher Verbindung sich ein Theil ausgeschieden hat.

Von der erstern Classe der Atome finden wir organische und unorganische Verbindungen; bei beiden kommen Verbindungen vor, wo die verschiedene Anordnung, bei gleicher Atomenzahl, die verschiedenen Eigenschaften derselben erzeugt. Begründet wird diese Ansicht, dass man beim Uebergang des einen Zustandes der Verbindung in den andern oft Licht und Wärme bemerkt, ein Beweis dass eine Verdichtung der Atomenverbindung eintreten musste. Wir erinnern hier an die Phosphorsäure und Paraphosphorsäure, an die Weinsäure und Traubensäure, Benzoin- und Benzoylwasserstoff, Harnstoff und cyanigsaures Ammoniak.

Zu der zweiten Classe gehören wohl eine grosse Anzahl von Verbindungen, für welche die Art der Zusammensetzung wohl schwer zu finden sein wird. Das Benzin verbindet sich mit Sauerstoffverbindungen und lässt dabei 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff heraustreten; mit Chlor bildet es eine gleichatomige Chlorverbindung, die erhitzt die Hälfte des Chlors und Wasserstoffs fahren lässt. Die Trennung dieser Stoffe in die näheren Bestandtheile gelingt indessen nur selten, weil die innige Verbindung eine so hohe Temperatur erfordert, das neue

Producte der Zersetzung und nicht der näheren Bestandtheile erhalten werden. Abscheidung der mit einander verbundenen Körper gelingt zuweilen durch Hinzufügung eines dritten, der nähern Verwandtschaft zu der einen oder andern, die Verbindung constituirenden Bestandtheile; wir rechnen dahin die Salzbilder, Säuren und starken Basen.

Den Benzoylverbindungen reihen sich eine Anzahl von Löwig entdeckter neuer Verbindungen eines neuen, dem Benzoyl analogen Radicals = C_{12} H_{10} O_4, das er Spiroil nennt, an. *) Löwig stellte Verbindungen des Spiroils nicht nur mit Sauerstoff, Wasserstoff, den Salzbildern und dem Ammoniak, sondern auch Verbindungen mit Kalium, Natrium, Eisen, Kupfer, Silber, Zink u. s. w., und zwar in verschiedenen Verhältnissen dar. Eine Entdeckung, dass sich eine ternäre organische Verbindung mit einem metallischen Körper verbinde, wäre wahrlich vom grössten Interesse.

Das Radical in dem Spiroilwasserstoff, oder dem Oele der Blüthen von Spiraea ulmaria angenommen, besteht, wie wir schon gesehen haben, aus C_{12} H_{10} O_4 und bildet mit einem Atom Wasserstoff das Oel oder den Spiroilwasserstoff. Das flüchtige Oel und eine concentrirte wässrige Lösung desselben erhält man, wenn man Blüthen der Spiraea ulmaria mit so viel Wasser destillirt, dass eben so viel Destillat gewonnen wird, als man Blumen dem Gewichte nach anwandte, und diese Destillation mit dem erhaltenen Destillate und neuen Blüthen noch einmal wiederholt, bis $\frac{1}{5}$ überdestillirt ist. Das Oel ist schwerer wie Wasser, hellgelb, löst sich in Aether und Weingeist, Lackmuspapier, wird grün gefärbt vom Dampf des Oels, dann gebleicht, entzündet brennt es mit russender Flamme. Bei 85° siedet, bei — 20° erstarrt es, Sauerstoff verändert es nicht, mit den Basen verbindet es sich zu schweren und unlöslichen Verbindungen.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es und scheidet viel Kohle aus. Salzbilder entziehen dem Oele Wasserstoff und geben dafür äquivalente Mengen an die rückbleibende Verbindung. Salpetersäure giebt Sauerstoff an das Oel ab und bildet eine Säure.

Die Analyse des Oels gab:

*) Poggendorff's Annal. XXXVI.

66,17 Kohle	=	12 At.
5,55 Wasserstoff	=	6 -
28,28 Sauerstoff	=	4 -
100,00.		

Wurde eine Verbindung des Kupfers mit dem Oele, aus Kupferoxydhydrat mit einem Ueberschusse von Oel bereitet, der Analyse unterworfen, so erhielt Löwig:

51,48 Kohlenstoff	=	12 C
3,44 Wasserstoff	=	5 H
22,20 Sauerstoff	=	4 O
22,88 Kupfer	=	1 Cu

1 Atom Spiroylkupfer.

Löwig nimmt in dieser Verbindung eine Vereinigung des Spiroils mit dem Metalle, wie bei den andern Wasserstoffsäuren an, und findet darin, dass die Verbindung 1 At. Wasserstoff weniger, und doch die gleiche Menge Sauerstoff hat, den Beweis, dass das Spiraeaöl eine Wasserstoffsäure sei, und dass also die Reduction mittelst Wasserstoff geschehen sei. Den zweiten Beweis findet er darin, dass man aus Spiroilkupfer und Chlor kein Chlorwasserstoff, sondern nur Chlorkupfer und Chlorspiroil erhalte. Endlich den dritten Beweis nimmt Löwig aus dem Umstande, dass, wenn das Oel mit Kalium über Quecksilber in Berührung gebracht wird, nur Wasserstoff entweiche, und Spiroilkalium entstehe, aus welchem mit Chlorwasserstoff das Oel unverändert hergestellt werde.

Spiroilwasserstoff $= (C_{12} H_{10} O_4 + H) + K =$
Spiroilkalium $= (K + C_{12} H_{10} O_4) + H.$

Spiroilkalium und Chlorwasserstoff erzeugen $(K + Cl)$ $(C_{12} H_{10} O_4 + H)$ = Chlorkalium und Spiroilwasserstoff.

Die Verbindung des Kaliums mit dem Spiroil folgt bei gelinder Erwärmung unter Feuerentwickelung. Dieser Beweis ist indessen nicht schlagend, es kann sich bei der grossen Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff, aus dieser Verbindung des sogenannten Spiroils mit Wasserstoff, von der wir ja nicht wissen, ob sie nicht eine Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Kohlenstoffoxyde und Wasser ist, eine Verbindung des Sauerstoffs dieses Wassers, mit dem Kalium erzeugen und Wasserstoff ausscheiden.

Könnten wir nicht z. B. Spiraeaöl ansehen, als bestehend aus:

1) einer gleichatomigen Kohlenwasserstoffverbind. $= C_{10} H_{10}$
2) aus Oxalsäure $= C_2 \quad O_3$
3) - Wasser $= \quad H_2 \; O$

Spiraeaöl $= C_{12} H_{12} O_4$.

Die Möglichkeit der Existenz einer solchen Kohlenwasserstoffverbindung ist da, die Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Säuren und Wasser ist bewiesen. Die Wiedererzeugung des Spiroilwasserstoffs findet recht gut ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass Chlor des Chlorwasserstoffs das Kaliumoxyd reducire und Sauerstoff desselben, so wie der Wasserstoff des Chlors wieder das oxalsaure Wasserstoffcarbonat bilden.

Spiroilkalium nach Löwig $= C_{12} H_{10} O_4 + K$ kann betrachtet werden als bestehend aus:

Kaliumoxyd $= K + O$
Oxalsäure $= \quad O_3 + C_2$
Kohlenwasserstoff $= \quad C_{10} H_{10}$

Chlorwasserstoff + Kaliumspiroil $= (K Cl_2)$. $(H_2 O + O_3 C_2 + H_{10} C_{10})$ Spiraeaöl.

Gegen den zweiten Beweis, dass sich eine Verbindung des Kupfers mit Spiroil aus Kupferoxydhydrat und Spiroilwasserstoff gebildet habe, lässt sich einwenden, dass man die Verbindung sehr gut als bestehend aus:

Kupferoxyd $= Cu O$
Oxalsäure $= \quad O_3 C_2$
Kohlenwasserstoff $= \quad C_{10} H_{10}$

betrachten, und dass man den Verlust von einem Atom Wasser des Spiraeaöls dem Eintritt der Basis zuschreiben könne. Dass bei Berührung mit Chlor nur Chlorkupfer und Chlorspiroil gebildet werde, ist hieraus ebenfalls erklärlich, denn Chlorspiroil besteht aus $C_{12} H_{10} O_4 + Cl_2$. Kupferoxyd aus Cu O. Chlorkupfer aus $Cu Cl_2$. Kupferspiroil nach Löwig aus: $C_{12} H_{10} O_4 + Cu$, nach unserer Ansicht aus: $C_{12} H_{10} O_3 + Cu O$. Chlor zersetzt das Kupferoxyd und bildet Chlorkupfer, ein Atom Sauerstoff verbindet sich mit dem oxalsauren Kohlenwasserstoff und bildet Spiroil, und diess mit Chlor das Chlorspiroil.

Uebergiesst man reine Spiroilwasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit, so bildet sich eine feste Masse von spiroilwasserstoffsaurem Ammoniak. Es riecht schwach rosenartig, ist geschmacklos und gelb, in kaltem Alkohol und Wasser schwer

löslich, in absolutem Alkohol aufgelöst, krystallisirt es nach dem Erkalten in zarten, hellgelben Nadeln. Bei 115° wird es flüssig und sublimirt unzersetzt, mit Kali oder Natron erhitzt, bildet sich Ammoniak durch Zersetzung des Spiroilwasserstoff-Ammoniaks. Löwig meint, man könne hieraus vielleicht vermuthen, dass sich in dieser Verbindung das Ammoniak in einer ähnlichen Verbindung wie in dem Harnstoffe befinde, allein diess sei nicht der Fall, denn Säuren schieden sogleich das Oel ab, und bildeten entsprechende Ammoniaksalze. Nach unserem Erklärungsversuche lässt sich diess sehr gut folgendermaassen auslegen: Spiroilwasserstoff oder nach unserer Ansicht gedacht werden könnend als: oxalsaures Kohlenwasserstoffhydrat, verbindet sich so gut mit Ammoniak, wie mit Chlor und Basen. Ammoniak ist, wie bekannt, eine sehr schwache Base, und wird durch Kali aus seinen Verbindungen ausgeschieden. Wir erhalten also ein Kalisalz und freies Ammoniak. Säuren verbinden sich mit dem Ammoniak, und machen das oxalsaure Kohlenwasserstoffhydrat oder den Spiroilwasserstoff unverändert frei.

Die Analyse des Salzes lieferte: 15,32 Ammoniak
86,48 Spiroilwasserstoff.

Möchte man das Salz auf Oxalsäure prüfen um zu sehen, ob die Ansicht nicht bestätigt würde.

Spiroilkalium erhält man nach Löwig, entweder durch Verbindung des Kaliums mit Spiroilwasserstoff oder durch Kalilösung und Spiroilwasserstoff. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, strohgelben Prismen. Die anderen Metallverbindungen werden durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugt.

Spiroilsäure entsteht, wenn man Spiroilwasserstoff mit mässig concentrirter Salpetersäure, die nicht im Ueberschuss angewandt sein darf, mässig erwärmt. Unter Entwickelung salpetriger Säure bildet sich eine feste Masse, welche Löwig Spiroilsäure nennt. Sie ist geruchlos, kratzt im Schlunde, ist schmelzbar, krystallisirt leicht, kann sublimirt werden, wobei ein Theil zersetzt wird und Kohle hinterlässt. An der Luft zieht sie Wasser an und wird gelb, färbt die Nägel und Haut gelb, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt die Säure in goldgelben Prismen. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	50,92 und 51,18	=	12 At.
Wasserstoff	3,50 - 3,43	=	10 -
Sauerstoff	45,58 - 45,39	=	8 -
	100,00 100,00.		

Löwig folgert hieraus, dass 4 Atome Sauerstoff von dem dehydrogenisirten Radicale = 12 C 10 H 4 O aufgenommen seien, und erklärt hierdurch die Erzeugung der grossen Menge von salpetriger Säure. Es liesse sich dieser Process auch so erklären, dass durch Einwirkung des Sauerstoffs der Salpetersäure 2 At. Kohlensäure aus 4 At. Sauerstoff, und 2 At. Kohlenstoff des Kohlenwasserstoffs erzeugt, wodurch eine neue Verbindung des Kohlenwasserstoffs gebildet würde, die mit der Oxalsäure, der Kohlensäure und dem Hydratwasser ein Salz bilden. Folgende Formeln dafür:

Spiroilwasserstoff $= (C_{10} H_{10} + C_2 O_3 + H_2 O) + 2(N_2 O_5) =$ Salpetersäure. Hieraus folgt $2(N_2 O_3) =$ salpetrige Säure, die entweicht.

(2 Kohlenstoff des Kohlenwasserstoffs mit 4 Sauerstoff der zersetzten Salpetersäure zu Kohlensäure $= 2(C O_2)$, + neuer Kohlenwasserstoff $= C_8 H_{10}$ mit Oxalsäure und Wasser $= C_2 O_3 | + H_2 O$). Dass rauchende Salpetersäure ganz andere Producte erzeugt, möchte seine Erklärung darin finden, dass vielleicht mehr Kohlensäure durch die heftigere Einwirkung der Salpetersäure erzeugt wird, als zur Constituirung der neuen Verbindung, die Löwig Spiroilsäure nennt, nöthig ist, oder dass auch die Oxalsäure mit in Kohlensäure verwandelt wird. Löwig hat uns nicht gesagt, ob das sich entwickelnde Gas reine salpetrige Säure sei, oder ob sie nicht auch andere Gase enthalte. Die Masse, die bei Einwirkung rauchender Säure erzeugt wird, ist sehr bitter, gelb und dickflüssig, und färbt alles gelb, ist schmelzbar und destillirbar. Die Analyse war nicht möglich. Mit Wasserdämpfen geht die Masse unzersetzt fort, der Rückstand liefert ungefärbte, prismatische Krystalle, die noch nicht untersucht sind.

Löwig sagt ferner: wird Spiroilsäure mit Kalium über Quecksilber verbunden, so entzündet und explodirt die Mischung heftig. Es wird nur ein Theil Spiroilsäure zersetzt, es scheidet sich Kohle aus, und Spiroilkalium und *schwefelsaures* Kali

wird gebildet. Wie die Bildung des schwefelsauren Kalis Statt finden kann, da doch weder Spiroilsäure noch Kalium Schwefel enthält, ist unerklärbar, und kann diess nur als ein Druckfehler betrachtet werden. Alkalien verbinden sich mit der Spiroilsäure. Werden spiroilsaure Salze beim Zutritt der Luft erhitzt, so verpuffen sie unter Zurücklassung einer reinen oder kohlensauren Basis. Es wäre hier nöthig gewesen, anzugeben, unter welchen Umständen und mit welchen Basen Kohlensäure erzeugt würde, denn diess ist von Wichtigkeit. Es bleibt zugleich Kohle.

Chlorspiroil erhält man, wenn man über Spiroilwasserstoff Chlor streichen lässt. Chlorwasserstoff entwickelt sich und Chlorspiroil erzeugt sich. Nach unserer Ansicht und nach Anwendung des Dumas'schen Gesetzes lässt sich annehmen, dass dem Kohlenwasserstoff 2 At. Wasserstoff entzogen, dafür aber 2 At. Chlor eintreten, und so eine neue Verbindung gebildet werde. Das Chlorspiroil verbindet sich mit den Alkalien, und wird durch Säuren unverändert abgeschieden, woraus Löwig schliesst, dass es mit denselben unverändert sich verbinde. Diess wäre demnach ein Oxychlorid; allein unsere Ansicht lässt eine völlig genügende Erklärung gleichfalls zu, wenn wir annehmen, dass sich eine Verbindung aus Chlorkohlenwasserstoff, Kali und Oxalsäure bilde, und dass Säure das Kali wieder abscheidet.

Chlorspiroil und Kalium entzünden sich, es entsteht Chlorspiroilkali, Zersetzung eines Theils Chlorspiroil und Kohle. Hier tritt eine Zersetzung des einen Atoms Chlorspiroil ein, indem Kalium demselben den Sauerstoff entzieht; daher die Ausscheidung der Kohle aus dem Kohlenwasserstoff. Chlorspiroilkali erwärmt, zersetzt sich unter Feuererscheinung und bildet Chlorkalium. Brom und Jodspiroil verhalten sich wie Chlorspiroil und haben alle eine analoge Zusammensetzung.

Die Verbindungen, die Löwig angiebt, sind demnach:

Spiroil oder hypothetisches Radical der Spiroilwasserstoffsäure $= C_{12} H_{10} O_4$

Chlorspiroil $= C_{12} H_{10} O_4 + Cl_2$

Bromspiroil $= C_{12} H_{10} O_4 + Br_2$

Jodspiroil $= C_{12} H_{10} O_4 + J_2$

Spiroilsäure	$= C_{12} H_{10} O_4 + O_4$
Spiroilwasserstoff	$= C_{12} H_{10} O_4 + H_2$
Spiroilwasserst.-Ammoniak	$= C_{12} H_{12} O_4 + N_2 H$
Spiroilkalium	$= C_{12} H_{10} O_4 + K.$

Analog sind die andern Metallverbindungen.

Wenn es nun auch nicht unsere Absicht sein kann, Herrn Löwig auf theoretischem Wege widerlegen zu wollen, so konnte es uns nicht entgehen, dass die als unumstösslich angeführten Gründe einen sehr unsichern Boden haben, und dass die Processe wohl noch eine andere Erklärung zulassen, als die angeführte. Haben wir nun auch nicht Gewissheit für unsere Annahme, so können wir aus analogen Processen in der organischen Chemie mit demselben Rechte unsere Ansicht als richtig aufstellen, mit dem Herr Löwig die seinige uns darbietet. Ueberdiess haben wir für die Richtigkeit dieser Analysen noch keinen Beweis, denn es fehlt uns die Vergleichung mit dem specifischen Gewicht des Dampfes, und ohne diese Controlle müssen alle Analysen organischer Körper mit Recht in Zweifel gezogen werden, so lange nicht von vielen Seiten die Uebereinstimmung sie bestätigt, da wir nur zu gut wissen, wie wenig die von Verschiedenen angestellten Analysen mit einander übereinstimmen, und von wie grosser Wichtigkeit die genaue Berechnung der Atomenzahl für die Erklärung dieser Processe der organischen Chemie ist. Wir wünschen nur, dass Herr Löwig seine interessanten Untersuchungen mit grösseren Mengen wiederholen, und uns die Gewissheit seiner Entdeckungen geben möge. Allerdings wäre es von grossem Interesse, eine ternäre Verbindung kennen zu lernen, die sich wie ein Halogen oder eine binäre, demselben analoge Verbindung verhielt.

II.

Ueber das Phloridzin,

von

de Koninck.

(Mémoire sur les propriétés et l'analyse de la phloridzine présenté à l'académie royale des Sciences et belles lettres de Bruxelles 1836.

Das Phloridzin hat seinen Namen aus zwei griechischen Wörtern φλοίος Rinde und ῥίζα Wurzel erhalten, weil es aus der Rinde der Pflaumen-, Birn- und vor allen aus dem Aepfelbaume ausgezogen wird. Es besteht schon gebildet und bildet den bittern, adstringirenden Stoff, den man darin sogleich entdeckt, wenn man die Rinde im frischen Zustande schmeckt. Das Phloridzin ist wahrscheinlich darin in Verbindung mit einem rothen, färbenden Stoffe, von dem wir später zu sprechen Gelegenheit haben werden. Das Phloridzin findet sich gleichmässig, aber in ungleich geringerer Menge in der Rinde des Stammes und der Aeste, selbst in den Blättern, und verschwindet in dem Maasse, als die Rinden vertrocknen und nach dem vollständigen Trocknen kann man nur Spuren davon darin finden.

Mehrere andere Umstände können die Ausziehung, selbst aus frischen Rinden noch vollständig verhindern oder doch wenigstens einen grossen Verlust verursachen, wie wir bei Beschreibung der Bereitungsart noch später beobachten werden.

Geiger hatte schon bemerkt, dass die Rinde von jungen Zweigen des Apfelbaums einen sehr bittern, zusammenziehenden Geschmack habe, einen Geschmack, der, wie wir sehen werden, dem Phloridzin eigen ist.

Eigenschaften.

Das Phloridzin ist eine mattweisse, krystallinische Masse, ein wenig gelblich, gemeinhin in seidenglänzenden Büscheln krystallisirt, indem die Nadeln von einem gemeinschaftlichen Puncte ausgehen. Weniger gut beobachtet man diess in der Mutterlauge, wo sie eine grosse Anzahl, unter sich in einander fliessender Warzen zu bilden scheinen.

Man kann das Phloridzin zugleich in der Gestalt langer, flacher und breiter Nadeln erhalten, ähnlich perlmutterglänzen-

den Spitzern, die sich durch eine dunkelgelbere Farbe von den erstern Krystallen unterscheiden.

Der Geschmack ist zuerst leicht süsslich, ändert sich aber bald in einen bittern, und wird endlich zusammenziehend.

Das specifische Gewicht, bestimmt mittelst einer in der Kälte gesättigten Lösung, gab eine Dichtigkeit von 1,001; verglichen mit dem spec. Gew. des destillirten Wassers, das als Einheit angenommen, findet man das spec. Gew. des Phloridzins bei 19° C. = 1,4298.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr wenig in Wasser löslich, weil es von 0° — 22°, 1000 Theile Wasser zur Lösung von 1,2 Theilen bedarf. Von 22° — 100° löst sich das Phloridzin in verschiedener Menge auf, und zwar nach dem Grade der Temperatur. Bei 80° löst das Wasser schon eine ziemlich bedeutende Menge des Phloridzins auf, und bei 100° löst es sich in allen Verhältnissen in Wasser auf.

Man kann diese verschiedene Löslichkeit des Phloridzins bei jedem Wärmegrade am besten durch eine gekrümmte Linie darstellen, indem das eine Ende derselben in der horizontalen Linie die Löslichkeit des Phloridzins von 0° — 22°, das andere Ende in der senkrechten Linie, von 100° uns darüber anzeigt, weil nämlich bei diesen Graden die Löslichkeit nicht mehr begrenzt ist. Der Bogen, der die Verbindung beider Linien darstellt, giebt uns die verschiedenen Grade der Löslichkeit zwischen 22° und 100° an.

Macht man eine genugsam concentrirte Lösung des Phloridzins bei 100° und lässt sie erkalten, so erhält man Krystalle der erstern Form; wenn die Lösung ihre gewöhnliche Temperatur wieder erlangt hat, so erfüllen die Krystalle das Gefäss so, dass man es ohne Frucht, Wasser ausfliessen zu sehen, umkehren kann. Diese Erscheinung kann man nach 2 bis 3 Stunden sehen. 3 Gramme Phloridzin genügen nicht, um diese Erscheinung hervorzubringen, aber um mit Krystallen ein Gefäss, das zwei Pfund Wasser enthalten kann, zu erfüllen. Um die Krystalle wieder in den flüssigen Zustand zu versetzen und die Flüssigkeit völlig klar zu machen, bedarf man einer Temperatur von 80° — 100°; vollständig trübe ist die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Phloridzin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur we-

nlger in Alkohol, als in Wasser, mehr jedoch bei einer erhöhteren Temperatur, aber weit früher, als diese 100° erreicht, einen Punct, bei welchem die beiden Flüssigkeiten des Phloridzins in allen Verhältnissen lösen. Das Wasser schlägt das Phloridzin aus dieser Lösung krystallinisch nieder. Es ist wenig löslich in Aether, selbst bei der Siedehitze und löst bei dieser Temperatur nicht mehr als wie bei gewöhnlicher auf.

Diese drei Lösungen verändern das Reagenspapier nicht, auch nicht den Veilchensyrop.

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, enthält das Phloridzin noch 7 p. C. Wasser, welches es nur bei einer Temperatur von 100° und darüber erst verliert. Die drei folgenden Versuche bestätigen diess Resultat.

1) 0,918 Gramme des Phloridzins wurden in eine gekrümmte Röhre gethan und in kochendes Wasser getaucht. Unterdessen liess man 35 Minuten hindurch mittelst einer kleinen Luftpumpe trockne Luft durch die Röhre streichen. Hierdurch erhielt man einen Verlust von 0,065, gleich 7,08 p. C.

2) 0,915 Gramme wurde auf dieselbe Weise behandelt, die Röhre in eine Zinnchlorürlösung getaucht, wodurch ich die Temperatur auf 199° brachte, einen Punct, bei welchem das Phloridzin sich zu zersetzen begann. Das Resultat dieser Untersuchung war nach 27 Minuten ein Verlust von 0,07 Gram. oder 7,65 p. C.

3) 3,466 Gramme wurden mittelst eines Platintiegels im Sandbade erhitzt bis 209°. Der Verlust betrug 0,266 Gram. oder 7,674 p. C.

Wenn in beiden letzteren Versuchen der Verlust zu gross scheint, so scheint mir diess von einer kleinen Menge zersetzten Phloridzins, welches dann mit dem Wasserverlust zusammengerechnet ist, herzurühren. Diese Untersuchungen gewähren indessen, kein anderes Interesse, als dass sie beweisen, dass das Phloridzin sein Wasser gänzlich bei 100° verliert, was für seine Analyse indessen wichtig ist. Ist es einmal seines Wassers beraubt, so zieht es dasselbe in feuchter Luft nicht wieder an.

Erhitzt beginnt es bei 100° zu schmelzen, nachdem es vollständig sein Krystallwasser verloren hat, wenn man es einige Zeit hindurch dieser Temperatur aussetzte. Bei 108° ist

das Schmelzen schon sehr deutlich und bei 173° schon vollkommen geschehen. Bei 177° wird es zähe und bei 197° zersetzt es sich und bildet eine kleine Menge sich sublimirender Benzoësäure.

Fährt man fort die Temperatur zu erhöhen, so entweicht Brenzessiggeist vollkommen farblos und Kohlensäure. Gegen Ende der Arbeit entsteht eine ölige Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe, die sich in 2 Schichten sondert, von denen die eine auf dem Brenzessiggeist schwimmt und nur in geringer Menge vorhanden ist, die andere aber am Boden bleibt und in weit beträchtlicherer Menge wie die erstere sich zeigt. Der Rückstand ist Kohle.

Mit einem Ueberschuss von Kalk destillirt, sind die Erscheinungen dieselben, mit Ausnahme des Falles, dass sich nicht Benzoësäure erzeugt und die Kohlensäure von dem Kalke absorbirt wird.

Setzt man das Phloridzin plötzlich einer Temperatur von 2 — 300° über einer Spirituslampe aus, so schmilzt der eine Theil, bläht sich auf und bildet eine gelbliche durchsichtige Flüssigkeit.

Hält man jetzt mit Erhitzen an und untersucht das Geschmolzene, so findet man, dass das Phloridzin in seinen physikalischen Eigenschaften eine grosse Veränderung erlitten hat. Das Product ist weniger löslich in Wasser bei 100°, als das krystallisirte Phloridzin, einmal aufgelöst krystallisirt es nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur, bildet einen Absatz einer flockigen Substanz, welche jedoch alle chemischen Eigenschaften des Phloridzins besitzt. Die Flüssigkeit enthält eine viel grössere Menge von diesem Phloridzin als vom krystallisirten zurück. Diess ist also ein, auf einfache Weise erhaltener isomerischer Körper.

Fährt man mit dem Erhitzen fort, so bräunt sich das Geschmolzene allmählig und verbreitet einen aromatischen Geruch, ähnlich dem der Benzoësäure, ohne indessen seine Durchsichtigkeit zu verlieren. In diesem Zustande ist es nicht mehr im siedenden Wasser löslich, nur allein in Alkohol und Aether, allein ich konnte es nicht krystallisirt erhalten. Die chemischen Eigenschaften hatte man mit den physischen verändert, weshalb ich es auch nicht weiter untersuchte,

Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure löst der Phloridzin nur nach einiger Zeit ohne Veränderung auf, wenn es nämlich feucht ist; ist es trocken, so zersetzt sie es augenblicklich, verkohlt es und bildet eine weniger dunkelrothe Lösung, als mit dem Salicin. Feste Schwefelsäure, die man gewöhnlich wasserleere nennt, zersetzt es allmählig nach Massgabe wie sie damit in Berührung kömmt und erzeugt damit eine gelbe Färbung, welche sich sogleich bräunt, und endlich ganz schwarz wird. Auch nicht eine Spur von schwefliger Säure wird dabei erzeugt. Mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure und angemessener Menge Wasser behandelt, wurden die chemischen Eigenschaften selbst nach 1—8 stündigem Sieden nicht verändert. Ich erhielt keinen Zukker und nach dem Erkalten fand sich das Phloridzin in Form graugrüner Körnchen krystallisirt; sie gaben in Wasser aufgelöst die Eigenschaften des Phloridzins zu erkennen.

Schwache Salpetersäure löste das Phloridzin mit einer hellgelben Färbung auf und gab am andern Tage einen gelblichen Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure griff das Phloridzin mit Kraft an, salpetrige Säure entwich in grosser Menge, die Substanz selbst bräunte sich und stellte eine harzige Masse dar, welche sich augenblicklich in der Wärme auflöste; nach gehöriger Verdichtung fand man, dass alles Phloridzin in Oxalsäure umgewandelt war.

Mit einer wässrigen Phloridzinlösung wurde eine kleine Menge verdünnter Salpetersäure zersetzt. Diess vermochte scheinbar nicht im geringsten die Färbung der Flüssigkeit augenblicklich zu verändern, nach und nach bräunte sie sich jedoch. Am andern Morgen war die Flüssigkeit dunkelbraun und gallertartig geworden.

Diese beiden Erscheinungen hingen von einer kleinen Menge einer eigenthümlichen braunen Substanz, die gebildet worden war und leicht durch das Filtrum getrennt werden konnte, ab. Die filtrirte Flüssigkeit war hellgelb und klar; der getrocknete Niederschlag glich dem rothen Färbestoffe der Rinden.

Chlorwasserstoffsäure löst im verdünnten Zustande das Phloridzin ohne Veränderung auf. Concentrirte Säure löst es im Gegentheil nicht und verändert es in eine unkrystallisirte, unlösliche, rosenfarbene Masse.

Concentrirte Essigsäure löste ohne die geringste Veränderung leicht auf; Alkalien fällten diese Auflösung.

Chlorwasser gab mit der Phloridzinlösung einen weisslichen Niederschlag.

Liess ich das Chlor, Brom und Jod auf trocknes Phloridzin wirken, so erzeugte sich Wärme und es bildete sich ein bräunlicher harzartiger Körper, der an den Fingern klebte, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether war. Zugleich bildete sich Chlorwasserstoffsäure und Wasser.

Ich bin gezwungen zu glauben, dass diese verschiedenen Körper mit dem Phloridzin eine oder mehrere chemische Verbindungen bilden, wiewohl ich diess nicht bestätigen kann, weil in verschiedenen vergleichenden Untersuchungen, die ich anstellte, die Menge des Broms, Jods und Chlors zu verschieden war, als um daraus ein folgerechtes mittleres Verhältniss zu ziehen. Lässt man diesen Körper längere Zeit in Wasser liegen und erneuert diess von Zeit zu Zeit, um die Einwirkung desselben zu begünstigen, so wird dieser braune Körper immer mehr und mehr weiss und erhält endlich alle Eigenschaften des Phloridzins wieder.

Die Unlöslichkeit der Verbindung, welche man durch Einwirkung der verbrennenden Stoffe erhält, erklärt uns der Niederschlag, den das Chlorwasser in einer Lösung des Phloridzins verursacht, wenn es darin im Ueberschuss enthalten ist. Eine Auflösung des Chlorkalks macht eine Lösung des Phloridzins stark gelb; die Farbe wird allmählig immer dunkler und wird nach einigen Tagen endlich ganz braun, ohne indessen einen Niederschlag zu erzeugen, im Gegentheil befördert sie die Auflöslichkeit sehr. Ammoniak und die anderen ätzenden Alkalien, selbst Kalkwasser und Barytwasser u. s. w. lösen das Phloridzin ohne Veränderung, irgend eine Säure indessen schlägt es nach der Sättigung der Basen nieder.

Schwefelsaures Eisenoxyd und das Eisenchlorid färben die Phloridzinlösung dunkelbraun; das erstere erzeugt damit zugleich einen ockergelben Niederschlag (Sesquioxyd), während das zweite die Lösung des Phloridzins befördert und die Krystallisation verhindert.

Schwefelsaures Eisenoxydul verändert seine Farbe nur dann, wenn es Eisenoxyd enthält, weshalb das Phloridzin ein Reagens für das letztere sein kann.

Basisches essigsaures Bleioxyd verursacht einen bedeutenden weissen Niederschlag, der ein wenig in Wasser löslich ist und lange Zeit im Wasser schwebend bleibt, ehe er sich vollkommen absetzt, ja er braucht selbst mehrere Tage, ehe eine vollkommen klare Flüssigkeit sich bildet. Dieser Niederschlag ist nach dem Trocknen hellgelb, besteht aus Bleioxyd und Phloridzin, welches hier die Stelle einer Säure vertritt und aus einem basischen Salze in ein neutrales umgewandelt werden kann, wenn man durch Essigsäure den Ueberschuss von Bleioxyd entfernt. Ich habe es Phloridzat des Bleies genannt.

Neutrales essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid selbst Silbernitrat sind ohne Einwirkung auf das Phloridzin und lassen es mit sich zusammen krystallisiren.

Eine Auflösung von Gallert oder Eiweiss schlägt es nicht nieder.

Zu derselben Zeit, als ich die Eigenschaften des Phloridzins untersuchte, untersuchte ich auch die des Salicins und habe gefunden, dass Chlor, Brom und Jod mit Salicin einen ähnlichen harzigen Körper wie mit Phloridzin erzeugen. Die Einwirkung ist lebhafter und die Wärmebildung weit grösser.

Basisch essigsaures Bleioxyd schlägt das Salicin nicht nieder, desgleichen alle andere Metallsalze bei gewöhnlicher Temperatur.

Chlorkalk färbt das Salicin nicht gelb, während schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid die Auflösung ohne Niederschlag braun färben. Erhitzt man diese Mischung, so ändern sich die Erscheinungen, die Flüssigkeit wird plötzlich völlig farblos und man erhält einen ockergelben Niederschlag.

Diess könnte vielleicht von einiger Wichtigkeit sein, indem es vielleicht zur wirklichen Bestimmung der Atome des Salicins dienen könnte. Dampft man die filtrirte Flüssigkeit bis zu einer gewissen Consistenz ab und setzt absoluten Alkohol hinzu, so setzt sich das schwefelsaure Eisenoxydul in Krystallen ab und durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit, erhält schöne, weisse, kubische Krystalle, die nicht Salicin sind und die bei der Zersetzung durch Feuer in einer kleinen Porzellanschaale eine purpurrothe Farbe giebt, welche den ganzen innern Rand der Schaale bedeckt, ähnlich der Purpursäure.

Ich glaubte der Anführung dieser Untersuchung deshalb nöthig zu haben, weil ich nirgends Angaben darüber fand und weil sie einen Beweis liefern, welchen Einfluss verschiedene Temperaturgrade bei Bildung und Zersetzung der Körper ausüben.

Ich bin mit den Chloriden nicht zu denselben Resultaten gelangt.

Analyse des Phloridzins.

Die Analyse des Phloridzins habe ich nach Liebig's Methode, die durch Mitscherlich verändert ist, mittelst Kupferoxyd gemacht.

1) 0,5135 Grm. bei 100° getrockneten Phloridzins gaben 0,9455 Grm. Kohlensäure und 0,258 Grm. Wasser. Hieraus erhält man im erstern Product 0,2614 Grm. Kohle und im zweiten 0,0286 Grm. Wasserstoff oder wenn man es auf 100 reducirt:

50,905 Kohlenstoff
5,569 Wasserstoff
43,526 Sauerstoff.

2) 0,812 Grm. gaben 1,503 Grm. Kohlensäure und 0,423 Wasser, enthaltend 0,4156 Grm. Kohle und 0,0469 Grm. Wasserstoff, in 100:

51,19 Kohlenstoff
5,77 Wasserstoff
43,04 Sauerstoff.

Nachdem ich das bei 120° getrocknete Bleiphloridzat nach Berzelius's Methode zersetzte, fand ich die Atomenzahl des Phloridzins.

0,471 Grm. dieser Substanz gaben 0,1279 Grm. Bleioxyd, ferner 0,132 reducirtes Blei, entsprechend 0,1422 Gramme des Oxyds, der erstern Menge hinzugefügt giebt 0,2701; hieraus folgt, dass 0,471 Gr. des Phloridzats aus 0,2701 Bleioxyd und 0,2009 des Phloridzins gebildet sind und in 100 bestehen aus:

57,26 Bleioxyd
42,74 Phloridzin.

Berechnet man hiernach die Atomenzahl des Phloridzins, so ist sie = 1040,88. Die Atome selbst werden vielleicht dargestellt durch:

$$\frac{C_{14}\ H_{18}\ O_9}{2}$$

oder ein Doppelatom durch $C_{14}\ H_{18}\ O_9$.

Diese Zusammensetzung entspricht vollkommen der durch die Analyse erhaltenen, welche, wenn man die durch Berechnung erhaltene Zahl vielleicht ein wenig niedriger $= \frac{2082,48}{2}$ annimmt, sich nicht viel von der Zahl 1040,88 entfernt. Ich erhielt durch Untersuchung

C_{14}	= 1070,16
H_{18}	= 112,32
O_9	= 900,00
	2082,48.

Vergleicht man die Resultate beider Analysen mit denen, welche die Berechnung giebt, so findet man für 100:

Durch Experimente.		Durch Berechnung.	
1.	2.		
50,905	51,19	51,388	Kohlenstoff
5,569	5,77	5,393	Wasserstoff
43,526	43,04	43,219	Sauerstoff
100,000	100,00	100,000.	

Ausziehung des Phloridzins.

Die Ausziehung des Phloridzins ist so einfach, dass es zu verwundern ist, wie es nicht schon lange dargestellt wurde. Zwei Verfahrungsarten bieten sich dar, und man kann die Ausziehung mit Wasser oder Alkohol bewerkstelligen.

Welche von diesen Verfahren man auch wähle, so ist es doch stets nöthig, dass man frische Rinden der Wurzeln, oder in Ermangelung derselben, des Stammes und der Zweige anwende. Diese Arbeit ist sehr leicht, besonders bei den Wurzeln der Aepfelbäume, wo die Rinden dicker sind als bei den andern Bäumen, die Ausziehungsart aber dieselbe ist. Ich habe es übrigens sehr oft bemerkt, dass die trocknen Rinden nur sehr wenig Phloridzin liefern, deshalb ist es nothwendig, die Rinden, sobald die Wurzeln nur aus der Erde sind, anzuwenden.

Das erste Verfahren, welches, wie wir später sehen werden, weder das beste noch das vortheilhafteste ist, besteht darin, dass wir die Rinden in einen Kessel werfen, und mit so viel Wasser übergiessen, dass sie bedeckt sind. Wir lassen sie

dann 4 — 5 Stunden sieden, giessen die Flüssigkeit ab, und giessen auf den Rückstand eine gleiche Menge Wasser, lassen es wieder 1 — 2 Stunden sieden, giessen es von neuem noch warm ab und vereinigen die Flüssigkeiten. Jetzt lässt man sie 24 — 36 Stunden in Ruhe; in dieser Zeit setzt sich eine grosse Menge des Phloridzins am Boden und an den Wänden des Gefässes an, und zwar in Form von mehr oder minder dunklen, körnerartigen Krystallen. Es genügt, sie wieder aufzulösen, mit Thierkohle zu behandeln, und mehrere Male krystallisiren zu lassen, um sie vollkommen rein, und mit den von uns beschriebenen Eigenschaften zu erhalten.

Wenn man die Mutterlauge bis auf $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ ihres ersten Volumens abdampft, so erhält man nach dem Erkalten eine neue Menge Phloridzin, aber weniger rein, als das erstere. Man erhält auf diese Weise 3 p. C. von frischen Rinden, was 9 p. C. von getrockneten gleich kommt.

Nach der zweiten Methode bedeckt man die Rinden mit einer genügenden Menge schwachen Weingeistes, oder gewöhnlichen Kornbranntweins, setzt dann das Ganze 7 — 8 Stunden einer Temperatur von 50 — 60° aus. Man erreicht seinen Zweck sehr gut, wenn man die Rinden in einen irdenen Krug thut und nun mit Blase verschliesst, denselben dann in die Nähe unserer gewöhnlichen Stubenöfen stellt; auf diese Weise erhält man eine fast beständige Temperatur und spart Brennmaterial. Man wiederholt diese Arbeit 1 — 2 Mal, vereinigt die Flüssigkeiten und unterwirft sie der Destillation. Hierdurch entfernt man die grösste Menge des angewandten Alkohols; dann lässt man den Rückstand erkalten 1 — $1\frac{1}{2}$ Tage lang, und erhält im Absatze eine grosse Menge weisseres Phloridzin, als nach der vorhergehenden Methode. Die Mutterlauge liefert durch Abdampfen eine neue Menge; die Reinigungsweise ist dieselbe wie bei der vorhergehenden Methode.

Die Vortheile der letztern Bereitungsart des Phloridzins bestehen im Ersparen des Brennmaterials und der Zeit, weil das erstere Verfahren stets die Gegenwart des Arbeiters erfordert; ferner hat man nicht nöthig, mit so grossen Mengen von Flüssigkeiten zu arbeiten, erhält nach der ersten Krystallisation das Phloridzin weisser, und endlich 5 p. C. von fri-

schen Rinden, welches 15 p. C. der trocken angenommenen entspräche.

Um grosse Nadeln zu erhalten, verschafft man sich 5 — 6 Litres einer in der Kälte gesättigten Flüssigkeit, und verdampft diese fast bis zu einem Drittel, dann lässt man sie so langsam wie möglich erkalten, und 4 — 5 Tage ruhig im Gefässe stehen.

Diess Verfahren gelingt indess nicht immer so wie man es wünscht; unter 10 Mal habe ich nur 3 Mal gute Krystalle erhalten.

Beobachtungen.

Man muss dafür sorgen, dass weder Alkohol noch Wasser, das zum Ausziehen angewandt wird, weder sauer noch alkalisch ist, weil man sonst grossen Verlust erleidet. Man muss ferner, so viel wie möglich, eiserne oder bleierne Geräthe vermeiden, und sich hüten, in Gefässen von diesen Metallen zu arbeiten, weil das erstere die Flüssigkeit sehr färbt, das andere aber eine grosse Menge des Phloridzins durch sein Oxydhydrat fällt; diess bildet sich nach den schönen Versuchen von Bonsdorff in Zeit von 2 Minuten, wenn das Blei angegriffen wird und erzeugt sich noch rascher, wenn die Einwirkung erst begonnen hat. Eine andere Vorsicht ist die, dass man das Wasser oder den Alkohol, den man auf die Rinden gegossen hat, möglichst vor dem Zutritt der Luft schützt, weil dadurch eine rothe Färbung entsteht.

Die Eigenschaften und die atomistische Zusammensetzung des Phloridzins zeigen uns, dass es zu den indifferenten Körpern gehöre, und dass man es dem Salicin an die Seite stellen könne. Beiläufig bemerke ich noch, dass die Menge der Kohlenstoffatome im Phloridzin der des Salicins gleich ist, welches nach der letzten Analyse von Gay-Lussac und Pelouze zusammengesetzt ist aus $C_7\ H_{10}\ O_4$, eine Zusammensetzung, die sich sehr wohl der annähert, welche das Phloridzin besitzt = $\frac{C_{14}\ H_{18}\ O_9}{2}$.

Das Phloridzin, wegen seines niedrigen Preises und wegen seiner Eigenschaften, die es zu besitzen scheint, beachtenswerth, hat, wie ich nach einer grossen Anzahl eigener und fremder Erfahrungen beurtheilen kann, eine grössere, Fieber

vertreibende Kraft, wie das schwefelsaure Chinin und die anderen Chinapräparate, und verdient deswegen wohl die Aufmerksamkeit der Aerzte.

Färbender Stoff.

Dieser rothe Färbestoff ist pulverig, dunkelbraunroth, wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol, wird durch Eisenchlorid niedergeschlagen. Geiger erhielt schon diesen Niederschlag aus einer Abkochung der Rinde von jungen Aepfelbaumzweigen, früher jedoch, als das Phloridzin und der rothe Färbestoff gesondert dargestellt war. Dieser Gelehrte glaubte einige Analogie zwischen dem Färbestoff und Gerbestoffe zu finden. Ich habe nicht untersucht, ob seine Muthmassung gegründet ist, und konnte auch den Färbestoff nicht krystallisirt erhalten; er hat das Eigenthümliche, dass er in allen 4 Wurzeln, aus denen ich das Phloridzin auszog, derselbe war, was uns vermuthen liesse, dass er vielleicht durch Oxydation des Phloridzins selbst erzeugt werde; wenn nämlich die relativen Mengen in den 4 Wurzeln dieselben bei demselben Verfahren wären.

Ich untersuchte noch die Rinde anderer Wurzeln, um zu sehen, ob sie nicht Phloridzin oder einen demselben analogen Stoff enthielten, allein meine Untersuchungen waren fruchtlos. Die meisten der untersuchten Rinden enthielten einen eigenen Färbestoff, der sich durch die allgemeine Eigenschaft, sehr wenig löslich in Wasser und sehr löslich in Alkohol zu sein, unterschied.

Dieser rothe Färbestoff, den wir bei dem Apfelbaum, Pflaumenbaum, Birn- und Kirschbaum gefunden haben, ist ebenso in den Pfirsich- und Aprikosenbäumen; er ist dunkelgrün beim Nussbaum, gelb bei dem Mandelbaum und weiss beim Maulbeerbaum u. s. w.

Ergänzung.

Das Phloridzin besitzt ausgezeichnete arzneiliche Eigenschaften; ich habe es als Fieber vertreibendes Mittel mit Vortheil in allen den intermittirenden Fiebern angewandt, wo dasselbe rein erschien. Das Phloridzin besitzt auch hierin mit dem Salicin einige Eigenschaften gemeinschaftlich, weshalb man es

in allen den Krankheiten anzuwenden versuchen kann, gegen welche das Salicin angewandt, gute Resultate geliefert hat. Bis jetzt hat man gefunden, dass das Phloridzin besser, oder doch wenigstens ebenso wie das schwefelsaure Chinin wirke. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass die beste Art der Anwendung sei, es in Gaben von 12 — 15 Gran mit oder ohne Zukker zu nehmen, und zwar eine Gabe 1 oder ¾ Stunden vor dem Anfalle. Gewöhnlich bleibt das Fieber nach einer Gabe aus; der grösseren Gewissheit wegen giebt man noch eine zweite oder eine dritte Gabe.

Anmerkung. In dem Augenblicke, wo ich meine Abhandlung der Presse übergebe, erfahre ich, dass Petersen das Phloridzin analysirt, und von den meinigen verschiedene Resultate erhalten hat. Dieser Unterschied muss, wie ich denke, von der Unreinheit des analysirten Products herrühren, und in Betracht der Probe, welche ihm zur Analyse gedient hat, war dieselbe weit von der Reinheit entfernt, die dasselbe zur Analyse haben muss. Diess war eine Probe, die er von Geiger erhielt, von dem ich sie selbst auch erhalten habe, und die nur zwei Mal umkrystallisirt war (Annalen der Pharmacie von Liebig, Geiger und Trommsdorff Tom. XV p. 70)

Nachschrift von O. L. Erdmann.

Nach einer von mir im Laboratorio des Herrn Prof. Liebig angestellten Analyse des reinen Phloridzins besitzt dasselbe eine von der p. procentisch angegebenen, ziemlich abweichende Zusammensetzung, welche sich der von Herrn Petersen gefundenen sehr nähert.

1) 0,2178 Gr. der vollkommen getrockneten Substanz gaben nach der Methode von Liebig verbrannt: 0,4555 Kohlensäure 0,1118 Wasser.

2) 0,1998 Gr. gaben 0,4180 Kohlensäure 0,1040 Wasser.

Hiernach ist die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	nach Vers. 1.	nach Vers. 2.
C	57,6675	57,907
H	5,6928	5,590
O	36,6397	36,386

entsprechend der Formel C_{15} H_{18} O_7.

Herr de Koninck bediente sich bei seinen Versuchen des

von Mitscherlich modificirten Liebig'schen Apparats. Obwohl nicht zu zweifeln ist, dass dieser in den Händen eines Mitscherlich die genauesten Resultate zu geben vermag, so liegt doch die Vermuthung sehr nahe, dass Herr de Koninck den Kohlenstoffgehalt seines Phloridzins, in Folge nicht hinlänglich inniger Mischung der zu verbindenden Substanz mit dem Kupferoxyde, wodurch natürlich Verlust entstehen muss, zu gering gefunden habe. Jedenfalls scheint die von Mitscherlich gegebene Vorschrift, die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd, in der Verbrennungsröhre selbst mittelst eines Drahtes vorzunehmen, ihre eigenthümlichen Schwierigkeiten darzubieten, und weit von der Einfachheit und Sicherheit, zu welcher die Elementaranalyse der organischen Körper, durch Herrn Prof. Liebig gebracht worden ist, abzuleiten.

Unorganische Chemie.

I.

Ueber die Wirkung der schwefligen Säure auf Stahl,

von

A. Vogel in München.

Als Vauquelin die Beobachtung gemacht hatte, dass das Wasserstoffgas, welches sich entwickelt, wenn man verdünnte Schwefelsäure auf Stahl einwirken lässt, mit Kohlenwasserstoffgas vermengt sei, unterwarf er den Stahl einer Behandlung mit schwefliger Säure, um die in demselben enthaltene Menge Kohle richtig beurtheilen zu können *).

In späterer Zeit fand Dr. Schweinsberg **), als er die schweflige Säure auf Eisen einwirken liess, dass sich die Flüssigkeit bald durch Schwefel trübte, und dass sich der schwarze unauflösliche Rückstand wie ein Gemeng von Schwefeleisen und Schwefel verhielt.

Um über diesen Gegenstand nähere Aufschlüsse zu erlangen, vorzüglich aber, um zu sehen, ob das von Vauquelin angegebene Verfahren dazu geeignet sei, die Menge der Kohle im Stahl genau zu bestimmen, machte ich folgende Versuche.

Wasser, welches bei einer Temperatur von + 15° R. mit schwefligsaurem Gas gesättigt war, wurde in ein Gefäss auf fein vertheilten Stahl ***) gebracht; die damit ganz ange-

*) S. Vauquelin Analyse des aciers, Annales de chimie. Bd. 22. p. 9. 1797.

**) S. Schweinsberg, Wirkung der schwefligen Säure auf Eisen, in Geiger's Magazin der Pharmac. Bd. 18. p. 36.

***) Es wurde dazu gedrehter Stahl aus der Fabrik mechani-

füllten, mit einem Glaskork gut verschlossenen Flaschen wurden, um den Zutritt der Luft zu vermeiden, mit dem Hals unter Wasser gestellt; ein Aufbrausen war bei dieser Einwirkung der Säure auf den Stahl nicht wahrzunehmen, die Flüssigkeit wurde braun, dann gelb und trübte sich endlich durch Absetzen von Schwefel, worauf sie wieder klar und farblos wurde. Nach einigen Tagen hatten sich viele kleine weisse, schwach ins grünliche schielende Krystalle gebildet, auf welche ich weiter unten zurück kommen werde.

Der Stahl wurde auch in einem offenen Gefässe mit flüssiger schwefliger Säure übergossen; obgleich nicht das geringste Aufbrausen dabei entstand, so bedeckte ich doch das Gefäss, nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit, mit einem in essigsaurem Blei getränkten Papierstreifen; da dieser aber nicht im Mindesten davon schwarz wurde, so folgt daraus, dass sich kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Dessen ungeachtet wird während der ersten Einwirkung der schwefligen Säure auf Stahl etwas Schwefelwasserstoffgas gebildet, denn wenn man in die Flüssigkeit, nachdem sie gelb geworden ist, und ehe sie sich trübt, einen Streifen mit Bleisalz getränkten Papiers taucht, so nimmt das Papier eine schwarze Farbe an, indem sich Schwefelblei bildet. Sobald sich aber die Flüssigkeit getrübt, und durch Abscheiden von Schwefel ihre gelbe Farbe verloren hatte, wurde die Auflösung des essigsauren Bleies von der nunmehr entfärbten klaren Flüssigkeit nicht mehr schwarz, sondern weiss niedergeschlagen. Es ist also unbezweifelt, dass beim ersten Einwirken der schwefligen Säure auf Stahl, wirklich etwas Schwefelwasserstoff gebildet wird, was sich nicht als Gas aus der Flüssigkeit entwickelt, sondern eine Zeit lang in der Auflösung bleibt; dass aber dieser Schwefelwasserstoff bald nach seiner Entstehung durch die noch freie schweflige Säure wieder zersetzt wird, und zum Ablagern des Schwefels Veranlassung giebt, kann wohl nicht in Abrede gestellt werden.

Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit vom Stahle abgegossen, und in kleinen, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Das salpetersaure Silber wurde von der neutralen Flüs-

scher Instrumente des Herrn v. Ertel genommen; die Drähte des Stahls waren so fein wie ein Haar, und ein geringes Gewicht desselben nahm ein verhältnissmässig sehr grosses Volumen ein.

sigkeit weiss gefällt, aber der Niederschlag nahm unmittelbar darauf eine schwarze Farbe an, wodurch angedeutet wird, dass die Flüssigkeit wenigstens etwas hyposchwefligsaures Eisenoxydul enthält. Das salpetersaure Quecksilberoxydul und Oxyd, so wie der Sublimat werden von der Flüssigkeit sogleich schwarz niedergeschlagen, und in dem gewaschnen trocknen Niederschlag liessen sich kleine Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Uebrigens wird auch das salpetersaure Quecksilberoxydul, in Wasser aufgelöst, zum Theil durch die schweflige Säure selbst, wenn diese nur in geringer Menge hinzugesetzt wird, zu metallischem Quecksilber reducirt, eine Reduction, welche bei dem Sublimat und dem salpetersauren Quecksilberoxyd vermittelst der schwefligen Säure nicht Statt findet.

Nachdem die schweflige Säure etwa 14 Tage mit dem Stahl in verschlossenen Gefässen aufbewahrt war, zeigte sie sich vollkommen farblos, neutral und enthielt hyposchwefligsaures Eisenoxydul, denn ausser der schwarzen Fällung des salpetersauren Silbers entwickelte die Flüssigkeit durch Hinzusetzen von Schwefelsäure oder Hydrochlorsäure, eine sehr wahrnehmbare Menge von schwefligsaurem Gas, wobei sie sich durch Absetzen von Schwefel trübte.

Die Chromsäure nahm von der Flüssigkeit eine grüne Farbe an, die Mangansäure wurde davon gänzlich entfärbt, und das chromsaure Kali wurde davon ockergelb niedergeschlagen.

Beim Erwärmen trübte sich die farblose Flüssigkeit, nahm eine braune Farbe an, wobei sich ein röthlicher Niederschlag absetzte. Die Goldauflösung wird von der Flüssigkeit sogleich blau, aber die Platinauflösung leidet davon keine Veränderung.

Die Gallustinctur, so wie die Schwefelsäure werden davon nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit schwarz oder roth. Von den Auflösungen der Alkalien und des Cyaneisenkaliums wird die Flüssigkeit weiss niedergeschlagen.

Nachdem die Flüssigkeit von dem schwarz gewordenen Stahl abgegossen war, fand sich in der zurückbleibenden Stahlmasse eine grosse Menge kleiner Krystalle, theils in Oktaëdern, theils sternförmig, grünlich weiss und durchscheinend. Die Flasche füllte ich mit luftfreiem noch heissem Wasser an, wodurch die sternförmigen Krystalle, selbst nach Verlauf von einigen Tagen, keine Veränderung ihres Volumens erlitten, und

deshalb im Wasser nur sehr wenig auflöslich zu sein schienen. Ich überzeugte mich von ihrer gänzlichen Unauflöslichkeit, indem ich sie eine Zeit lang mit Wasser kochte, wodurch sich nichts davon auflöste, und die Flüssigkeit keine Spur von Eisen enthielt; obgleich sich die Krystalle als gänzlich unauflöslich in siedendem Wasser zeigten, so lösten sie sich in schwefliger Säure doch nach und nach langsam auf. In einer kleinen Glasröhre erhitzt, schmelzen sie nicht; es entwickelte sich viel schwefligsaures Gas, und zuletzt sublimirte sich etwas Schwefel, wobei Eisenoxydul in der Röhre zurück blieb. Wurden die sternförmigen Krystalle in concentrirte Schwefelsäure oder Hydrochlorsäure geworfen, so entstand ein lebhaftes Aufbrausen unter Entweichen von schwefligsaurem Gas, und aus der dadurch hervorgegangenen gelben Auflösung setzte sich Schwefel ab.

Die zu Pulver geriebenen Krystalle, mit einer nicht allzusehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silber benetzt, nahmen davon sogleich eine schwarze Farbe an. Die weissen Krystalle der Luft ausgesetzt, werden undurchsichtig, und nehmen in kurzer Zeit eine Rostfarbe an.

Nach den angeführten Thatsachen scheinen sich die grünlich weissen, sternförmigen, im Wasser unauflöslichen Krystalle, wie basisches hyposchwefligsaures Eisenoxydul zu verhalten, während die vom Stahl abgegossene Flüssigkeit in schwefligsaurem Eisenoxydul besteht, und nur eine geringe Menge von hyposchwefligsaurem Eisenoxydul enthält.

Den Stahl durch schweflige Säure von Eisen ganz zu befreien und auf reine Kohle zurück zu führen, ist, dem Gesagten zu Folge, eine schwierige Aufgabe. Der schwarze Rückstand enthält ausser der Kohle immer etwas von dem hyposchwefligsauren Eisenoxydul, welches dem Ueberschuss der schwefligen Säure mächtig widersteht, und auch noch mit Schwefel vermengt ist. Letzterer liesse sich indessen leicht von der Kohle entweder durch Digeriren des Rückstandes mit Schwefelkohle, oder durch andere Scheidungsmittel trennen. Hieraus ergiebt sich, dass wir in der schwefligten Säure nicht das geeignete Mittel besitzen, welches dazu dienen könnte, die Quantität der Kohle im Stahl genau zu bestimmen.

Nun sind freilich in der neuern Zeit von Berthier ver-

schiedene Methoden versucht worden, um die Menge der Kohle im Stahle oder im Gusseisen anzugeben, wie z. B. das Glühen des Stahls mit Salpeter, das Verbrennen desselben in Sauerstoffgas, oder das Glühen des Stahls mit Bleioxyd u. s. w., in welchen Fällen Berthier aus der gebildeten Kohlensäure die Quantität der vorhanden gewesenen Kohle zu berechnen sucht; allein es ist unverkennbar, dass diese verschiedenen Verfahrungsarten noch etwas zu wünschen übrig lassen, indem sie kein ganz sicheres Resultat zu geben im Stande sind.

Ich behalte mir vor auf die verschiedenen von Berthier vorgeschlagenen Methoden, die Bestandtheile im Stahl und Gusseisen genau auszumitteln, nächstens wieder zurück zu kommen.

Schluss.

Aus den in obiger Notiz angegebenen Thatsachen geht hervor:

1) Dass sich bei Einwirkung der schwefligen Säure auf Stahl etwas Schwefelwasserstoff bildet, welches bald darauf durch die schweflige Säure wieder zersetzt wird, was die Abscheidung von Schwefel zur Folge hat.

2) Dass die vom Stahl abgegossene neutrale Flüssigkeit ausser dem schwefligsauren Eisenoxydul, auch etwas hyposchwefligsaures Eisenoxydul enthält, und in diesem Zustande dazu geeignet ist, die Quecksilbersalze zum Theil zu reduciren.

3) Dass sich während des Zusammenseins der schwefligen Säure mit einem Ueberschusse von Stahl in verschlossenen Gefässen kleine, grünlich weisse, in Wasser unauflösliche Krystalle bilden, welche sich wie basisches hyposchwefligsaures Eisenoxydul verhalten.

4) Dass der Rückstand, welcher bleibt, wenn man den Stahl in verschlossenen Gefässen mit einer hinreichenden Menge schwefliger Säure behandelt, nicht in einer Kohle besteht, sondern dass derselbe ausser der Kohle und dem Schwefel immer noch mit unauflöslichem hyposchwefligsaurem Eisenoxydul vermengt ist, weshalb die schweflige Säure zur Analyse des Stahls nicht mit Vortheil angewendet werden kann.

II.

Ueber die Reduction der Quecksilbersalze durch Kupfer,

von

A. Vogel, in München.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass die in Wasser aufgelösten Quecksilberoxydul- und Oxydsalze, durch Kupfer leicht und schnell reducirt werden, wobei das Kupfer sogleich eine weisse, metallisch glänzende Oberfläche annimmt, indem es sich mit dem reducirten Quecksilber überzieht.

Die Erscheinungen, welche diese Reduction begleiten, sind etwas verschieden, wenn man, statt der salpetersauren Quecksilbersalze, das Quecksilberchlorid (Sublimat) anwendet. Taucht man nämlich eine polirte Kupferstange in eine concentrirte oder verdünnte Auflösung des Sublimats in Wasser, so wird das Kupfer auf seiner Oberfläche augenblicklich schwarzgrau, und an einigen Stellen setzt sich ein weisses Pulver an, welches eine Zeit lang in der Flüssigkeit schwebend erhalten wird, sie milchigt macht und sich endlich zu Boden legt; es besteht aus *Calomel*, und ist mit einigen metallischen Quecksilberkügelchen und Kupferoxyd vermengt.

Dass sich beim Eintauchen der Metalle in Sublimatauflösung etwas Calomel bildet, ist schon von Fischer in seiner Schrift über das *Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität* angedeutet worden. Wovon Fischer indessen nichts erwähnt, ist, dass sich das Kupfer in einer Sublimatauflösung statt des regulinischen Quecksilbers, mit einer schwarzen, nicht metallisch glänzenden Schicht überzieht.

Wenn man das Kupfer auch nur einige Minuten in eine wässerige Sublimatlösung hält, so bedeckt es sich mit dieser schwarzen Schicht, welche nach dem Abwaschen der kleinen Quecksilberkügelchen und nach dem Trocknen so stark adhärirt, dass man sie durch anhaltendes Reiben mit Filtrirpapier nicht leicht davon trennen kann. Ich tauchte eine Kupferstange in eine gesättigte Sublimatauflösung, und liess sie 24 Stunden in derselben; die Flüssigkeit war grün geworden, und es hatte sich während dieser Zeit eine nicht unbedeutende Menge Calomel abgesetzt, und auf der Oberfläche des schwarz gewordenen Kupfers befanden sich metallische Quecksilberkügelchen,

welche aber nicht adhärirten, sondern leicht abfielen. Auf eine mechanische Weise vermittelst harter Körper war es, wie schon erwähnt, nicht leicht, den schwarzen Ueberzug vom Kupfer zu trennen. Als ich aber das im Sublimat schwarz gewordene Kupfer mit concentrirter Hydrochlorsäure benetzte, wurde der schwarze Ueberzug ohne Aufbrausen aufgelöst, und die davon abgegossene, nun mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, welche durch etwas darin schwebenden Calomel ein trübes Ansehen hatte, enthielt Kupferchlorid aufgelöst.

Die mit Hydrochlorsäure benetzte, und dann mit Wasser abgewaschene Fläche des Kupfers hatte aber nicht die rothe Farbe des Kupfers wieder erlangt, sondern war weiss, und nahm durch schwaches Reiben den metallischen Glanz des reducirten Quecksilbers an.

Es ist fast gleichgültig, ob der Sublimat in Alkohol oder in Aether aufgelöst wird; die Erscheinungen, welche durch das Eintauchen des Kupfers in die geistige oder ätherische Sublimatflüssigkeit hervorgebracht werden, weichen nicht bedeutend ab von denjenigen, welche wir bei der wässerigen Sublimatauflösung bezeichnet haben.

In beiden Fällen wird Calomel gebildet, welcher sich mit etwas Kupferoxyd vermengt, absetzt; dieses abgesetzte, mit heissem Wasser hinreichend gewaschene weisse Pulver, wird von Ammonium schwarz, und dass Ammonium selbst nimmt davon eine blaue Farbe an. Die Kupferstangen, welche 12 Stunden in einer Auflösung des Sublimats in Alkohol so wie in Aether gestanden, waren zwar auch wie bei der wässerigen Auflösung schwarz geworden; allein Quecksilberkügelchen liessen sich auf der Oberfläche derselben, selbst mit geschärftem Auge nicht wahrnehmen. Wurde das schwarz gewordene Kupfer aber mit Hydrochlorsäure benetzt, so löste sich das Kupferoxyd auf, und nun erschien die weisse Lage des Quecksilbers mit vollkommen metallischem Glanze.

Wenn man den Sublimat statt in Wasser in Hydrochlorsäure auflöst, und dann eine Kupferstange in die Flüssigkeit taucht, so bildet sich nur wenig Kupferoxyd, und die Fläche kann nun leicht durch Reiben metallisch glänzend werden. Das Messing verhält sich zu der Sublimatlösung ganz wie das

Kupfer, weshalb die Pillenmaschinen von Messing für Sublimatpillen nicht ganz zweckmässig erscheinen dürften.

Auch der im Wasser unauflösliche Calomel wird durch Kupfer zersetzt. Legt man in fein gepulverten, durch Wasser vertheilten Calomel eine Kupferplatte, und filtrirt bald darauf das Wasser, so nimmt es beim Abdampfen eine grünliche Farbe an, und enthält Kupfer in Auflösung. Das eingetauchte Kupfer selbst hat seine rothe Farbe verloren, und ist nun mit einer Schicht von Quecksilber bedeckt. Die Zersetzung des Calomels geht viel schneller von Statten, wenn man ihn mit Wasser kocht, und dann eine Kupferstange in das Wasser, in welchem der Calomel schwebend erhalten wird, bringt. Wenn die Kupferstange nur einige Minuten darin gehalten wird, so bedeckt sie sich mit einer schwarzen Schicht, bestehend aus Kupferoxyd und metallischem Quecksilber. Wird ersteres durch Hydrochlorsäure aufgelöst, so bleibt das Quecksilber mit metallischem Glanze auf der Oberfläche adhärirend.

Aus diesen erwähnten Versuchen ergiebt sich, dass die Reduction des Quecksilberchlorids und Chlorürs, durch Kupfer andere Erscheinungen darbietet, als die der salpetersauren Quecksilbersalze. Bei diesen Chlorverbindungen des Quecksilbers, sie mögen nun auflöslich im Wasser sein, wie der Sublimat, oder unauflöslich wie der Calomel, wird zwar das Quecksilber durch das Kupfer auch ausgeschieden, es bildet sich aber zu gleicher Zeit Kupferoxyd, welches mit dem Quecksilber das metallische Kupfer bedeckt, und zwar befindet sich das Kupferoxyd in einer solchen Menge, dass das metallische Quecksilber fast gar nicht mit dem Auge wahrzunehmen ist, sondern erst sichtbar wird, wenn das Kupferoxyd durch Hydrochlorsäure davon entfernt ist.

III.

Ueber die Zersetzung der im Wasser aufgelösten Kupfersalze durch Phosphor,

von

A. Vogel in München.

Wenn man Phosphorstangen in einer Auflösung von schwe-

BOOK

TIGH

BOUND

GHTLY

felsaurem Kupfer in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so verliert die Flüssigkeit nach einigen Tagen ihre blaue Farbe, und sie wird endlich ganz farblos; in diesem Zustande enthält sie keine Spur von Kupfer mehr, denn wenn man die klare farblose Flüssigkeit abdampft, und den noch flüssigen Rückstand stark erhitzt, so verflüchtigt sich Schwefelsäure, und es bleibt nach dem Glühen farblose verglaste Phosphorsäure zurück, woraus sich ergiebt, dass in der Flüssigkeit nur Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten waren.

Der Phosphor hatte sich in der Kupferauflösung mit glänzendem metallischem Kupfer bedeckt, welches nach einiger Zeit zum Theil wieder schwarz wird.

Nachdem der Phosphor mehrere Monate in der Auflösung von schwefelsaurem Kupfer aufbewahrt gewesen war, befand sich auf der Oberfläche des Phosphors unter der metallisch glänzenden Schicht, eine andere davon leicht zu trennende Schicht in feinen Blättchen von schwarzer Farbe, nicht metallisch glänzend, leicht zerreibbar.

Obgleich die Blättchen die Farbe des Kupferoxyds hatten, so verhielten sie sich doch nicht als ein solches, denn die Hydrochlorsäure löste nur sehr wenig Kupferoxyd davon auf. Ausserdem waren sie am Löthrohr sehr leicht schmelzbar, und flossen zu einer stahlgrauen, metallisch glänzenden Kugel, welche sich zu einem feinen Pulver zerreiben liess.

In Salpetersäure löst sich die schwarze Substanz schnell unter Entwickelung von Salpetergas auf, und in der Auflösung befand sich ausser dem salpetersauren Kupfer etwas Phosphorsäure; die schwarze Schicht, welche sich unter dem metallischen Kupfer auf dem Phosphor befindet, verhält sich, dem Gesagten zu Folge, wie *Phosphorkupfer.*

In einer Auflösung von salpetersaurem Kupfer bringt der Phosphor zum Theil die nämlichen Erscheinungen hervor, wie im schwefelsauren Kupfer, die ganz entfärbte Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Salpetersäure; es bilden sich die beiden Schichten von metallischem Kupfer und Phosphorkupfer, und das Innere des Phosphors ist von eingedrungenem Phosphorkupfer durch und durch schwarz. Das aus dem salpetersauren Kupfer durch Phosphor reducirte Kupfer hat einen ausserordentlichen metallischen Glanz, und es ist auffallend, dass

es durch die frei gewordene Salpetersäure nicht wieder etwas angegriffen und oxydirt wird, was aber wohl der noch vorhandene Phosphor nicht zulässt. Nach einiger Zeit entwickelten sich indessen einige Bläschen von Salpetergas, wodurch eine Einwirkung der frei gewordenen Salpetersäure auf das metallische Kupfer angedeutet wird; auch verliert es alsdann etwas von seinem Glanz.

Die grüne concentrirte Auflösung des Kupferchlorids wird durch Phosphor allmählig entfärbt, nachdem sie Anfangs eine schwarze Farbe angenommen; jedoch behält sie eine gelbe Farbe, und ist nicht ganz frei von Kupfer. Nur aus einer sehr verdünnten Auflösung des Kupferchlorids wird das Kupfer durch Phosphor gänzlich abgeschieden. Der Phosphor umhüllt sich in der concentrirten Auflösung nicht sogleich mit metallischem Kupfer, sondern mit einem weissen, sich in grosser Menge bildenden Pulver, wovon auch ein Theil den Boden des Gefässes einnimmt. In einer mit vielem Wasser verdünnten Auflösung des Kupferchlorids bedeckt sich der Phosphor mit metallischem Kupfer.

Die vom Phosphor abgegossene gelbe Flüssigkeit der concentrirten Auflösung des Kupferchlorids entwickelt beim Erwärmen hydrochlorsaures Gas, und trübt sich dann durch Absetzen eines weissen Pulvers von Kupferchlorür. Beim fortgesetzten Kochen der Flüssigkeit nimmt das darin schwebende weisse Pulver eine schwarze Farbe an, und nun entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, was sich an der Luft von selbst entzündet. Das schwarze Pulver ist leicht schmelzbar am Löthrohr, und verhält sich wie basisches Kupferchlorür.

Die Stücke Phosphor hatten sich in der concentrirten Auflösung des Kupferchlorids, ausser der weissen mit einer schwarzen Schicht von basischem Kupferchlorür und Phosphorkupfer, welches sich mechanisch leicht davon trennen liess, bedeckt; auch im Innern war der Phosphor bis auf den Grund schwarz geworden.

In heisses Wasser gelegt, schmolz der Phosphor, und das weniger schmelzbare basische Kupferchlorür nebst dem Phosphorkupfer, liessen sich auf diese Weise leicht davon abscheiden.

Das weisse Pulver, welches sich in der concentrirten Kupferchloridauflösung durch Phosphor gebildet hatte, nahm an

der Luft eine grüne Farbe an, wurde durch Kalilauflösung orangegelb, und verhielt sich ganz wie Kupferchlorür.

Eine verdünnte Auflösung von essigsaurem Kupfer, in welcher sich ein Stück Phosphor befindet, wird blass, trübt sich nach einiger Zeit, und setzt grünlich weisse Flocken ab. Der Phosphor selbst wird schwarz, aber nach einiger Zeit roth, indem er sich mit metallischem Kupfer überzieht. Das grünlich weisse Pulver, welches sich absetzt, verhält sich bei einer näheren Prüfung wie phosphorsaures Kupfer, welches von der frei werdenden Essigsäure nicht aufgelöst wurde.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Beobachtungen über das häufige Vorkommen von Blei in englischen chemischen Präparaten, über die Ursache dieses Vorkommens und andere dahin gehörige Bemerkungen,

von

GUSTAV SCHWEITZER.

(The London and Edinburgh philosophical Magazine. April 1836.)

Die Untersuchung über die Reinheit chemischer Präparate, womit ich seit einiger Zeit mich beschäftigt habe, überzeugte mich, dass viele derselben Blei enthalten. Unter mehreren von denen, welche ich untersuchte, fand ich unterkohlensaure Magnesia, die Blei enthielt, in dem Verhältniss von 2,40 Gran unterkohlensaurem Blei in 1000 Gran der Magnesia. Doppeltkohlensaures Kali enthielt eine gleiche Menge, doppeltkohlensaures Natron und Ammoniak zeigten dieselbe Verunreinigung. Klar ist, dass, wenn diese so allgemein gebräuchlichen Substanzen Blei enthalten, manche andere Verbindungen, die aus ihnen dargestellt werden, eben so unrein sein müssen. Die Ursache dieser Verunreinigung kommt von der Art, nach welcher diese Substanzen dargestellt werden, denn bleierne Geräthe werden zu oft zur Krystallisation und Präcipitation derselben benützt, und wie leicht alkalische Substanzen auf Blei wirken, ist zu gut bekannt, als dass es hier einer Erörterung bedürfte. Aber eine andere Ursache dieser Verunreinigung, wenn gleich die vorhandene Menge nur sehr klein ist, ist das in England gebräuchliche weisse Glas, welches ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit für praktische Chemiker und Droguisten sein muss. Was mich anbetrifft, so weiss ich nicht, ob irgend wo bestimmte Experimente gemacht worden sind, um den Einfluss zu zeigen, den Alkalien, Säuren und Salze auf weis-

ses Glas haben. Deswegen habe ich versucht, diesen Punct durch folgende Versuche ins Klare zu bringen: weisse Glasflaschen, wie sie für Medicin gebraucht werden, wurden theils mit destillirtem Wasser und theils mit gemeinem Wasser gefüllt. Blei wurde in beiden Fällen dem Wasser nicht mitgetheilt, selbst nachdem sie mehrere Wochen der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt worden waren, aber als das destillirte Wasser mit Kohlensäure geschwängert worden war, wurden nach einigen Tagen Spuren von Blei durch Reagentien entdeckt. Als das Gas durch Erhitzen entfernt war, wurde kein Blei vorgefunden, zum Beweise, dass Bicarbonat des Bleies durch die Wirkung der Kohlensäure auf das Glas gebildet worden war. Essigsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nehmen ebenfalls Blei vom weissen Glase auf; verdünnte Schwefelsäure gab keine Spuren von Blei, nachdem es längere Zeit in diesen Gläsern gestanden hatte, aber nachdem die Säure abgegossen und das Glas mit Salpetersäure ausgespült wurde, zeigte sich Gegenwart von Blei. Neutrale Salze zeigten eine gleiche Wirkung, wenn sie solche Säuren enthielten, welche mit Bleioxyden unlösliche oder wenig lösliche Verbindungen gaben, und erzeugten mehr oder weniger einen Absatz auf dem Glase, der durch Salpetersäure aufgelöst wurde, z. B. Phosphate, Oxalate, Chromate und Sulphate. Das Bleichlorid ist nur wenig löslich in reinem Wasser und meiner Analyse zu Folge lösen 100 Theile Wasser 0,74 Bleichlorid. Auflösungen von Chloriden werden auch Bleichloride mehr oder weniger lösen, je nach ihrer Stärke, aber weniger als Wasser, weil, wenn zu einer gesättigten Lösung von Bleichlorid in Wasser wenige Tropfen Calciumchlorid von 0,2 gesetzt werden, der grössere Theil von Bleichlorid ausgeschieden, aber durch Calciumchlorid im Ueberschuss, wieder aufgelöst wird. (Bischof neues Jahrbuch der Chemie und Physik.)

Diess fand ich in Uebereinstimmung mit Ammonium, Lithion, Eisen, Magnium, Kalium, Natrium und Zinkchlorid, und wahrscheinlich wird es leicht bewiesen werden können, dass es der Fall mit allen Chloriden von gleicher Stärke ist.

Kaustische Alkalien wirken stark auf weisses Glas und sehr viel Bleioxyd wird aufgelöst. Aetzammoniak wirkt bedeutend auf Glas. Unterkohlensaures Kali, Natron und Ammoniak

nehmen ebenfalls Blei auf, jedoch weniger wie die kaustischen Alkalien. Eine starke Lösung von diesen Subcarbonaten nimmt weniger auf, wie eine verdünnte. Flüchtige Oele sind ohne Wirkung auf das Glas. Diese Versuche beweisen, dass das weisse Flaschenglas, das im gewöhnlichen Gebrauche ist, nicht für chemische und arzeneiliche Zwecke dienen kann, was die Aufmerksamkeit der Medicinalpolicei verdient.

Der grosse Zusatz von Bleioxyden in den Glashütten zum Schmelzen des Glases muss vermieden werden. Nach Faraday's Analyse enthält das gewöhnliche Flintglas 33,28 Bleioxyd, während doch zu allen chemischen und arzeneilichen Zwekken ein bleifreies Glas gebraucht werden sollte.

Ein völlig reines und glänzendes Stück Blei wurde in destillirtem Wasser in einem verschlossenen Gefässe aufgehoben, und zeigte nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Ueberzug von unterkohlensaurem Blei, ebenso enthielt das Wasser kleine Krystallblättchen. Das Wasser färbte rothes Lackmuspapier blau, und Prüfungsmittel zeigten die Gegenwart des Bleies an; aber nachdem es durch Papier filtrirt wurde, welches mit schwacher Salpetersäure gereinigt war, so zeigte sich keine Spur von Blei, zum Beweise, dass das Bleicarbonat nur im Wasser suspendirt und nicht aufgelöst war.

Gleiche Wirkung wurde nachgewiesen auf Bleioxyd, welches mit kaltem Wasser behandelt worden war, aber keine Lösung desselben war bemerkbar, wenn es mit Wasser entweder in einem offenen oder verschlossenen Gefässe aufgehoben worden war.

Ein Factum, welches der angenommenen Meinung widerspricht. (Handbuch der theoretischen Chemie von Leopold Gmelin XXXI.) (Vergleiche über diesen Gegenstand Capt. York's paper in Lond. and Edinb. Phil. Mag. Vol. V. p. 82.) Seewasser und Mineralwasser zerfressen das Blei, indem sie eine Kruste von Bleioxyd auf dem Metalle bilden, ohne nur ein Theilchen des Oxydes aufzunehmen; aber Mineralwasser, die stark mit Kohlensäure geschwängert waren, enthalten nach meiner Beobachtung schwache Spuren von Blei, nachdem sie längere Zeit mit demselben in Berührung gewesen waren. Herr Walker fand nach seiner Analyse im Mineralwasser zu Bath: Blei, welches aus den Röhren und Pumpen herrührte, die zur Leitung

des Wassers gebraucht werden (Quartery Journal of Science Litterature and art. Jan. — Mart. 1829). Sollte das Blei bei dieser Gelegenheit nicht mechanisch in Wasser vertheilt sein? wenigstens lässt mich das Resultat meiner Untersuchungen diess vermuthen. Reiner Alkohol und Aether wirken nicht auf Blei; wenn eine alkalische Flüssigkeit eine Bleispur enthält, so ist das beste Prüfungsmittel, das Hydrothion-Ammoniak, da diess Reagens $\frac{1}{5000000}$ Gran essigsauren Bleies nachweist. Aber diess ist fast die Grenze seiner Verdünnung, da die Beobachtung durch das auf die Oberfläche der Flüssigkeit fallende Licht gemacht ist, welche einen Durchmesser von wenigstens einem Zoll haben muss. In einer neutralen Flüssigkeit oder in einer nur wenig sauren, kann die Gegenwart von Blei durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, aber es ist gut, den Gebrauch von Salpetersäure zu vermeiden, da durch Ueberschuss desselben die Spuren des Bleies übersehen werden können. Essigsäure ist vorzuziehen, weil der Ueberschuss nicht schadet. Gute Prüfungsmittel sind auflösliche Sulphate und Chromate.

(Der Rest der Abhandlung enthält, wie fast die ganze Abhandlung, meistens ganz bekannte Sachen, weshalb er hier fortbleibt. *Sch.*)

---

2) *Ueber Verfälschung des Orleans,*

von

GIBARDIN.

(Journal de pharmacie. Mars 1836).

(Frei und abgekürzt).

Der Orlean oder Rocou, der Färbestoff Urucu der alten Pharmacien, ist, wie man weiss, eine färbende Materie unter der Form eines klebrigen Breies von zinnoberartiger Röthe, untermischt mit Körnern der Bixa orellana Linnaei, eines Bäumchens aus der Familie der Tiliaceen, das in dem mittäglichen Amerika wächst.

Diese Masse kommt nach Europa aus Mexico, Brasilien, den Antillen und Cayenne in Form einer gewöhnlichen Paste, geformt in Broten oder Kuchen von 5—8 Kilogrammen, eingewickelt in Blättern der Bananen oder Schilf,

oder in Massen, die sehr stark in Blätter eingehüllt und in Originalkörben oder in Weinfässern von Bordeaux oder Rochelle eingepackt sind, auf die eine oder andere Weise ein Gewicht von 200—250 Kilogrammen haben. Die Brote sind in diesen Körben eingepackt und stark eingedrückt, nehmen fast den ganzen Durchmesser des Korbes ein.

Der Verbrauch dieses Farbestoffes ist im allgemeinen im Vergleich seiner geringen Aechtheit, stark genug. Er dient zum Aurora- und Orangefärben der Seide, seltener für Leinen und Baumwolle; auf Baumwolle wird die Chamoisfarbe damit hervorgebracht. In den Druckereien, wo die Farben mittelst Wasserdämpfen befestigt werden, dient der Rocou, um Orange auf Baumwolle, Seide, Wolle und Seide, also auf Chaly hervorzurufen.

Der Preis für ½ Kilogramme im Handel hält das Mittel zwischen 60—75 Centimes; Einfuhrzoll, Vortheil der Kaufleute und Fracht steigern indessen den Preis um 15—20 Centimes gegen den ursprünglichen Preis.

Die vielen Nachfragen und die Gewissenlosigkeit der Kaufleute haben zu vielen Verfälschungen Anlass gegeben. Die Form, in der der Orlean aus Cayenne oder anderen Orten in den Handel gebracht wird, ist vorzüglich geeignet zur Verfälschung mit fremden Stoffen, die in Pulverform mit dieser weichen Paste zusammengeknetet schwer mit blossem Auge zu entdecken sind. Man hat sich seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Reinheit des Rocou zu prüfen, allein ohne Erfolg. Um richtig beurtheilen zu können, ob Rocou gut sei oder nicht, mussten wir uns durch einen rechtlichen Mann direct aus Cayenne zu verschiedenen Zeiten Rocou kommen lassen.

Dieser Rocou ist eine gleichförmige Paste, von butterartiger Consistenz, fühlt sich fettig an, ist salbenartig und nicht erdig. Seine gewöhnliche Farbe ist eine dem Colocothar ähnliche, im inneren der Brote lebhafter wie aussen. Er ist fast geschmacklos, sein Geruch ähnlich dem faulenden Urine. Dieser Geruch ist ihm indessen nicht eigenthümlich, sondern rührt davon her, dass man ihn in den Magazinen von Zeit zu Zeit mit Urin befeuchtet, um sein Gewicht zu vermehren und seine Farbe durch das Ammoniak, welches aus dem faulenden Urin erzeugt wird, zu erhöhen.

Auf Papier gestrichen hinterlässt er einen röthlichen Schimmer; zwischen den Fingern glitcht er und zeigt einige kleine harte Körner. In Wasser vertheilt, bleibt er lange Zeit schwebend, ohne Sand fallen zu lassen und ohne in seiner Mitte schwarze Puncte zu zeigen. Mit kaltem Wasser einige Stunden eingeweicht, bietet er eine sehr helle Isabellfarbe dar. Mit höchst rectificirtem Alkohol bildet er eine dunkel-orangegelbe Farbe. Hiernach scheint der Farbestoff eine harzige Beschaffenheit zu haben. In grosser Menge löst er sich in alkalischen Flüssigkeiten auf.

Getrocknet bei 100°, bildet der Rocou ein feines Pulver und hat eine mehr dunklere Farbe ohne ins Schwarze zu spielen. Die Menge Wasser, die er beim Trocknen verliert, weicht nothwendiger Weise nach der Menge der Feuchtigkeit, die man ihm in den Magazinen mittheilte, ab, beträgt meistens 52—70 Proc. Unser Orlean verlor 67 Proc.

In eine Stange geformt und angezündet brennt er, aber sehr schwer mit heller Flamme, ein wenig Rauch gebend und hinterlässt eine glänzende Kohle.

In einem Platintiegel eingeäschert, hinterlässt er 8—13 Proc. einer graulichen, gelblichen, oft ein wenig ins Rosenrothe spielenden Asche. Diese Asche braust nicht mit Säure auf, ist kaum alkalisch und wird durch Chlorwasserstoffsäure schwach gelb. Sie besteht aus Kieselerde, Alaunerde, Kalk, Magnesia, Kali, einer Spur Eisenoxyd und bietet ausserdem Phosphate, Sulphate und Chlornatrium, aus dem Urine, dar.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich plötzlich indigblau, und es ist nicht nöthig, um diese Farbe hervorzurufen, dass man den Rocou trocknet und pülvert, wie Boussingault angiebt. Giesst man zu dieser blauen Farbe Wasser, so wird sie grün, weil die Flüssigkeit ein wenig gelb gefärbt wird durch die gelblichen Flocken des im Schweben erhaltenen Rocou.

Diess sind die Eigenschaften der färbenden Masse, welche uns beschäftigt. Sehen wir nun, auf welche Weise wir uns von seiner Reinheit überzeugen und welches Verfahren man bisher dazu angewandt hat.

Leblond, der im Jahre XI der Republik eine interessante Abhandlung über die Cultur des Rocoubaumes und die

Fabrication des Rocou herausgab, band eine bestimmte Menge des Rocou in ein leinenes Tuch und knetete ihn so lange in Wasser, bis diess nicht mehr gefärbt wurde. Er drückte den Rückstand aus, trocknete ihn; der Rückstand durfte dann nicht mehr als den zwölften Theil der angewandten Masse betragen, oder er wurde verworfen. Dieses Verfahren konnte nur falsche Ansichten über das Wesen des Rocou geben und ist völlig unzureichend, um die Gegenwart von mineralischen Pulvern zu entdecken, denn wenn dieselben in sehr feinem Zustande dem Rocou beigemengt sind, so ist es natürlich, dass sie durch die Löcher des Tuches beim Kneten mit Wasser hindurch gehen. Ebenso kann der Farbestoff bedeutend verändert sein durch einen Gährungsprocess während des Transportes aus den Colonien oder in den Magazinen, durch eine schlechte Bereitungsart, durch Berührung mit Seewasser, ohne dass die Paste nach der angegebenen Prüfungsart sich als schlecht erwiese, ja er kann sogar noch weniger Rückstand hinterlassen, als ein Rocou von der besten Beschaffenheit.

Ein anderes Verfahren ist das, dass man ein wenig Rocou auf den Nagel reibt, dann den Fleck, der dadurch entsteht, gleich mit Seife abzuwaschen sucht. Man betrachtet das Product für schlechter und verwirft es, wenn der Fleck durch diess Verfahren verschwindet. Indem man auf diese Annahme seine Anzeigen gründet, wird man nicht eine Sorte Rocou selbst von der besten Güte finden, von der nicht den Fleck auf dem Nagel durch Wasser und Seifen verschwände.

Noch andere Personen haben vorgeschlagen, dass man das färbende Princip des Rocou ausziehen sollte, indem man ihn in einer grossen Menge alkalicher Lauge auflöste, um die Reinheit der im Handel vorkommenden Masse zu prüfen. Man nahm ein bestimmtes Gewicht Rocou, z. B. 5 Gramme, vertheilte es und liess es einige Augenblicke mit Wasser, in dem ein gleiches Gewicht kohlensaures Kali aufgelöst war, kochen. Es muss sich alles auflösen. Man lässt es absetzen und giesst das Klare, welches dunkelorange gefärbt ist, ab. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so betrachtete man den Rocou als verfälscht.

Diess Verfahren hat ebenfalls wenig Vorzüge vor dem vorhergehenden, weil auch der beste Rocou, mit alkalischer Lauge behandelt, einen Rückstand hinterlässt, der, ohne dass der

Rocou verfälscht ist, unlöslich in Alkalien ist. Man muss den Rückstand sehr oft mit alkalischer Lauge kochen, um allen Farbestoff zu entfernen, und dennoch reicht diess nicht hin, um alles aufzulösen. Es bleiben stets Theile von Blättern, von Parenchym u. s. w. zurück, die eine schwarze Farbe haben und welche die Täuschung hervorbringen können, dass man an die Verfälschung mit fremden Substanzen glaubt.

Diess Verfahren ist ungenau und dauert zu lange, wenn man durch wiederholtes Auskochen allen Farbestoff entfernen will.

Vitalis sagt, in seiner Lehre von der Färbekunst, dass ein guter Rocou sich leicht in siedendem Wasser löse und dass der verfälschte diess nicht so leicht thue. Die erste Annahme ist falsch, Wasser löst nur eine kleine Menge des Rocou auf, die Abkochung ist trübe, rothgelblich und wenn sie durch Absetzen geklärt ist, zeigt es nur eine blassgelbe Färbung. Unmöglich kann man also nach dem Verfahren von Vitalis die Güte des Rocou prüfen.

Wir kennen nur zwei gute Verfahren, um die Reinheit und Güte dieses Farbestoffes zu prüfen. Das eine besteht im Einäschern, das andere in der Prüfung der Reichhaltigkeit an Farbestoff durch die Operation des Färbens und durch den Colorimeter von Houton-Labillardière.

Die vollkommene Einäscherung ist allein im Stande, die Gegenwart von mineralischen Substanzen, die beigemischt worden sind, zu entdecken, wie z. B. rother Ocher, armenischer Bolus, Colocothar u. s. w. Diese Einäscherung darf jedoch nur geschehen, nachdem man den Rocou von seinem Wasser befreit hat, denn die Menge des Wassers ist verschieden und wir würden irrthümliche Resultate erhalten. Man trocknet daher eine bestimmte Menge Rocou bei 100° und zwar, indem man ihn, in einer kleinen Porcellanschaale ausgebreitet, so lange im Wasserbade erhitzt, bis er nichts mehr an Gewicht verliert.

Man nimmt dann 5 Gramme des Pulvers, wägt genau einen Platin- oder Porcellantiegel und äschert es ein. Es entweichen viel empyreumatische Dämpfe, die sich entzünden, so bald man den Deckel abhebt. Man verfährt nach den Regeln der Kunst beim Einäschern bis nichts mehr zurückbleibt, als Asche ohne eine Spur von Kohle. Man lässt den Tiegel dann

erkalten, wägt ihn und findet aus dem Gewichtsverluste die Menge der zurückgebliebenen Asche.

Die Asche besteht:

1) aus festen Bestandtheilen, die durch den Vegetationsact dem Rocou eigenthümlich sind;

2) fremden mineralischen Substanzen, die zufällig oder betrügerischer Weise zugemischt sind.

Vielfache Untersuchungen über reinen, schönen Rocou von Cayenne geben das Resultat, dass er 13 Proc. Asche hinterliess. Giebt ein Rocou bedeutend mehr Asche, so haben wir die Ueberzeugung, dass er fremde Beimischungen enthalte. Der verfälschte Rocou enthält eine oder die andere der angegebenen Substanzen, die in der Farbe einige Aehnlichkeit mit der des Rocou haben; die Asche eines solchen verfälschten Farbestoffs hat stets eine rothe Farbe, während die des ächten stets grau oder gelblich, selten etwas rosenroth ist. Behandelt man die Asche mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich die Flüssigkeit stark rothgelb, wegen des Eisengehalts der Verfälschungsmittel, während die andere Asche die Flüssigkeit kaum färbt. In dem Rückstande der Asche des verfälschten Rocou entdeckt man mit der Loupe eine Menge von Kieselerde, Thonerde, während der unverfälschte Rocou in der Asche nur wenig Körner von Kieselerde sehen lässt. Wird der Rückstand von Kiesel- und Thonerde mit dem 5 oder 6 Fachen seines Gewichts an kohlensaurem Natron, in einem silbernen Tiegel geglüht, dann in Wasser und Salzsäure gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft, so bleibt nach dem Auflösen in reinem Wasser ein weisses Pulver, Kieselerde, zurück. Wird die Auflösung von neuem mit Kali gesättigt, so fällt ein flockiger Niederschlag, der im Ueberschuss von Kali löslich, mithin Alaunerde ist, zu Boden.

Bei dem zweiten Verfahren macht man zwei Bäder, das eine enthält besten Rocou, das zweite den fraglichen. Man macht sie in dem Verhältnisse von:

Rocou bei 100° getrocknet	5 Gr.
Kohlensaures Kali	10 –
Wasser	400 –

Man erhitzt das Ganze allmählig bis zum Sieden, nachdem man in jedes Bad 12 Grammes gut gebleichte Baumwolle

getaucht hat. Man lässt es 15 Minuten sieden, entfernt das Feuer und lässt das Ganze eine Stunde stehen. Man spült dann die gefärbte Baumwolle so lange in reinem Wasser, bis aller Rocou, der nicht zur Farbe der Baumwolle gehört, entfernt ist und trocknet sie im Schatten.

Zieht man Seide vor, so nimmt man auf 2 Gramme:

Rocou bei 100° getrocknet	0,5 Gr.
Kohlensaures Kali	1,0 –
Wasser	200,0 –

Man wählt gut gebleichte Seide und verfährt wie vorher angegeben.

Die trockne Baumwolle und Seide kann nun verglichen werden, und je mehr die Farbe des fraglichen, der des guten nahe kommt, desto besser ist er.

Will man noch genauer prüfen, so taucht man die gefärbte Baumwolle oder Seide in ein mit Essig angesäuertes Wasser und spült sie augenblicklich in vielem Wasser ab. Die Farbe ist aus Orange in Aurora umgewandelt und die Unterschiede sind noch genauer.

Anmerkung des Herausgebers.

Da die Angabe des Colorimeters über den wirklichen Gehalt an Farbestoff sehr unsicher und die Beschreibung des Apparats für unsern Zweck ohne Interesse ist, so haben wir die Prüfung des Rocou mittelst dieses Instruments deshalb um so mehr fortgelassen, weil Girardin selbst seine Unsicherheit rügt.

Girardin bemerkt noch, dass ein guter Rocou von Cayenne niemals mehr als 6 Procente Blätter u. s. w. enthalte.

---

3) *Ueber die Gallussäure*,

von

Robiquet.

(L'Institut 4ème année.)

Das erste neue Product ist das, welches durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Gallussäure entsteht. Destillirt man diese Säure rasch, so erhält man einen rothgelb gefärbten Stoff, welcher der Pyrogallussäure sehr nahe kommt, indessen doch leicht durch seine Unlöslichkeit in Wasser davon

unterschieden werden kann. Wiewohl man nur sehr kleine Mengen dieses Stoffes erhält, so habe ich es doch versucht, einige Eigenschaften dieser Säure, welche sich der Ellagsäure zu nähern scheint, festzustellen. Man weiss aus Pelouze's Versuchen, dass Gallussäure und Ellagsäure nur durch ein Atom Wasser von einander unterschieden sind. Ich glaube nun in der Schwefelsäure wegen ihrer grossen Begierde zum Wasser ein weit wirksameres Mittel zur Erzeugung dieser Säure gefunden zu haben.

Ich nahm eine Mischung aus 10 Gr. Gallussäure und 50 Gr. concentrirter Schwefelsäure; diese, anfangs noch flüssig genug, nahm bald die Beschaffenheit eines durchsichtigen Breies an, so dass man sie nur mit Mühe in einen Kolben bringen konnte. Anfangs erhitzte ich die Mischung nur sehr langsam; nach der ersten Einwirkung der Wärme wurde die Mischung etwas dünner und verlor ihre Durchsichtigkeit, d. h. die Gallussäure wurde aufgelöst, ohne dass sich die Flüssigkeit bedeutend färbte. Indem ich mit dem Erhitzen fortfuhr, aber immer mit mehr Vorsicht, so sahe ich die Flüssigkeit eine leichte röthliche, fast rosige Färbung annehmen und dieselbe durch alle Stufen bis zum Dunkelcarminroth fortschreiten; unterdessen war die Flüssigkeit klebrig geworden. Auf diesem Puncte zeigte das Thermometer 140° und nur einige Spuren von schwefliger Säure zeigten sich. Jetzt liess ich die Mischung erkalten und goss sie dann allmählig in kaltes Wasser; es bildete sich ein bedeutender schön braunrother Niederschlag, sowohl in krystallinischer und körniger, als auch in flockiger Form. Ich sonderte beide Producte durch Schlämmen und sammelte beide auf einem Filtrum, wusch sie dann hinreichend mit Wasser aus, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Der mehr körnige Theil bestand aus kleinen schönen Krystallen und enthielt nicht eine Spur von Schwefelsäure, die Farbe ist rothbraun wie die von schönem Kermes, das Gewicht beträgt die Hälfte der angewandten Gallussäure und kann selbst bis ⅔ derselben gebracht werden, wenn die Arbeit vollkommen gut gelang. Bis 120° erhitzt, verlor die Materie 10,5 Proc. an Gewicht und ihre Farbe wurde matt. Im Feuer erhitzt wurde sie sehr leicht zersetzt. Während der Verkohlung bedeckte sie sich mit kleinen prismatischen, schön zinnoberrothen Krystallen.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab die Formel:

$$C_7 H_4 O_4,$$

und ist, wenn man will, gleich der Ellagsäure oder der Gallussäure weniger ein Atom Wasser, zusammengesetzt. Siedendes Wasser löst nur 0,0003 ihres Gewichts auf, hat aber ein ganz eigenthümliches Verhalten zu den Alkalien, wodurch sie sich wesentlich von der Ellagsäure unterscheidet. Man weiss z. B., dass diess Kali im Ueberschuss angewandt, augenblicklich mit der Ellagsäure eine Auflösung bildet und dass der Ueberschuss sich mit der Kohlensäure der Luft verbindet; es setzen sich dann ferner kleine, wenig lösliche Platten von ellagsaurem Kali ab. Nichts Aehnliches findet bei der rothen Säure Statt. Indem sie sich gleichmässig auflöst, verschwindet der alkalische Geschmack; nach sehr langer Zeit erst erscheinen gefärbte Krystalle, die sehr auflöslich und eine Verbindung des Kalis mit der rothen Säure sind. Ich versuchte vergeblich der Ellagsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure die rothe Farbe zu geben. Sie wiederstand vollständig, denn nachdem ich sie bis 140° erhitzt hatte, nahm sie ihre vorige Gestalt durch Niederschlagung in Wasser wieder an. Demnach bestehen unter beiden Säuren derselben chemischen Zusammensetzung Aehnlichkeiten und Unterschiede.

Begierig zu sehen, bis zu welchem Puncte diese rothe Säure die Eigenthümlichkeiten färbender Stoffe besässe, kochte ich sie mit einem in Eisen und Alaunauflösung gebeizten Gewebe; ich erhielt, wenn auch weniger feurig, dieselben Färbungen wie mit Krapp, d. h. es gaben die in verschiedenen Verhältnissen angewandten Eisenbeizen alle Färbungen von Hellviolett bis Dunkelschwarz, hingegen die Alaunbeizen alle Schattirungen von Roth. Diese Farbe widersteht ausserordentlich heissen Seifenwaschungen, wird aber leicht durch Chlor zerstört. Dieses merkwürdige Verhältniss zeigte bis zu einem gewissen Puncte, dass Galläpfel zum türkischen Rothe hinzukommen, und es ist möglich, dass diese rothe Säure darin vorwalte. Chevreul hatte vor längerer Zeit schon die Meinung, dass ein rothfärbender Stoff in den Bestandtheilen der Galläpfel enthalten sei, oder besser, dass diese Säure sich während des Actes des Färbens selbst, bilde. Uebrigens hat es einige Wahrscheinlichkeit, dass die Zubereitung mit Galläpfeln im Türkischroth viel

zur Farbeerzeugung beitrage; bis jetzt ist übrigens noch keine einigermaassen annehmbare Vermuthung darüber aufgestellt worden.

Einer Thatsache muss ich noch erwähnen, weil sie mir merkwürdig scheint; erhitzt man nämlich Schwefelsäure von 130—140°, so entzieht sie der Gallussäure 1 Atom Compositionswasser und nicht ihr Krystallwasser, oder wenigstens lässt sie ihr dasselbe zum Krystallisiren wieder zurücknehmen. Man kann nicht annehmen, dass das angewandte Waschwasser sich mit der Säure verbinde, denn die Krystalle bilden sich noch in der concentrirten Säure und selbst als ich, um mich dessen zu versichern, die Abscheidung mit wasserleerem Alkohol vornahm und die Krystalle beim Ausschlusse der Luft trocknete, erhielt ich, wie bei den andern, einen Verlust von 10 Proc. ihres Gewichts beim Erhitzen bis 100°. Es scheint mir diese gut beobachtete Thatsache zu Gunsten einer Ansicht zu streiten, die ich schon mehrere Male aufgestellt habe, nämlich: dass das Compositionswasser in den Körpern nur in seinen Elementen und nicht als Wasser selbst enthalten sei. Andern Theils muss man zugeben, dass in diesem Falle die Wassermenge, welche in die Verbindung der Gallussäure eingegangen ist, weniger beträgt, als die, welche in derselben keinen wesentlichen Theil ausmacht.

Eine andere Thatsache, welche ebenfalls die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient, ist die Art der Einwirkung des Ammoniaks auf Gallussäure. Man weiss, dass diese Base, wie Kali und Natron, nur eine Verbindung mit dieser Säure unter Vermeidung der Berührung mit Sauerstoff eingeht, ferner, dass Chevreul gezeigt hat, dass die Veränderung nach dem relativen Verhältnisse dieser Körper verschieden ist. Indem ich von der Umwandlung der Orcine unter Einfluss des Ammoniaks, der Luft und des Wassers in einen Färbestoff sprach, sagte ich, dass dieselbe Umwandlung unter gleichen Umständen mit der Gallussäure Statt finde und dass an der Umwandlung ohne Rückbildung der erstern Substanz und an der Bildung einer neuen färbenden Verbindung der Stickstoff Theil habe. Daraus geht hervor, dass die auflöslichen gallussauren Verbindungen nur eine kurze Existenz haben und dass es daher unmöglich ist, ihre Eigenschaften zu bestimmen. Ich habe gefunden, dass unter gewissen Umständen, wenn man beide Körper im

wasserleeren Zustande in Berührung bringt, eine wirkliche Verbindung und Bildung eines beständigen Salzes Statt findet, dass diess vielleicht, in heissem oder kaltem Wasser gelöst, ohne Zersetzung in der Auflösung bleibe und im krystallisirten Zustande, ohne bedeutende Veränderung, das Krystallwasser zurückhalte, selbst bei Berührung mit der Luft. Aber nur das doppelt-gallussaure Salz hat diese Eigenschaften, denn lässt man von der trocknen Gallussäure so viel trocknes Ammoniakgas aufnehmen, wie sie kann, so erhält man stets ein basisches Salz; selbst wenn man nun durch langen Aufenthalt im luftverdünnten Raume alles Ammoniak verjagte, welches durch die Porosität aufgenommen war, so genügte es nicht, den Ueberschuss der Basis mit Säure zu sättigen, um ein beständiges Salz zu erhalten. Es war durchaus nöthig, die Säure zu verdoppeln, um ein Bigallat zu bilden.

Bedient man sich anstatt der wasserleeren Säure der krystallisirten, so zeigt sich, wie beim vorhergehenden Falle, eine starke Temperaturerhöhung; noch mehr, es findet die Austreibung des Krystallwassers Statt und im Verhältniss wie diess entweicht, schwängert sich die Säure mit Ammoniak, es reagirt auf die Säure, welche es berührt, schwärzt sie und bestimmt sie zur Zersetzung, während die darunter liegenden Lager ungefärbt bleiben.

Noch bleibt mir übrig eine wichtige Reaction aufzuführen. Man erinnert sich vielleicht, dass ich in meinen Untersuchungen über die Mekonsäure zeigte, dass diese Säure trocken erhitzt sich bis auf 220° unzersetzt erhielt, aber dass sie hier Kohlensäure verlor und sich in eine andere Säure umwandelte, welche sich bis 250° hielt und dass sich nach Verlust einer neuen Menge Kohlensäure diese Säure wieder in eine dritte umwandelte. Pelouze zeigte, dass fast dasselbe bei der Gallussäure Statt finde und dass sie bis 215° ohne Veränderung erhitzt werden konnte, hier aber mit Verlust eines Atoms Kohlensäure in eine andere Säure umgewandelt wurde. Uebrigens bemerke ich noch, dass, wenn man die, mit einer gewissen Menge Wasser vermischte Mekonsäure erhitzte, der Zeitpunct der Zersetzung weit früher eintrat und dass Kohlensäure schon beim Siedepunct, begünstigt durch die Entwickelung von Wasserdämpfen, entwich. Ich wollte nun versuchen, ob dasselbe

bei der Gallus- und Brenzgallussäure Statt habe, und da es nicht im gewöhnlichen Wasser Statt fand, wollte ich eine Lösung anwenden, deren Siedepunct höher ist, als der des Wassers. Ich wählte dazu Chlorcalcium und löste in der Wärme die Gallussäure in einer Lösung auf, die aus 5 Theilen Wasser und 2 Theilen Chlorcalcium bereitet war. Es entwich fortwährend Kohlensäure und da man die Temperatur bei 120—122° brachte, so erzeugte sich augenblicklich ein körniger, gelblicher Niederschlag.

Ich untersuchte diesen mit der Loupe; er schien aus kleinen durchscheinenden Polyëdern gebildet zu sein, die aber unregelmässig waren, man unterschied indessen darin einige Flächen. Diese Krystalle rötheten sehr stark das Lackmuspapier, wenn man sie befeuchtete, ihr Geschmack glich dem des Chlorcalciums. Liess man sie einige Augenblicke auf feuchtem Papier liegen, so hinterliessen sie einen mit der Zeit schön schwarz werdenden Fleck, der nicht verging. Bei 25—30° getrocknet, erfuhren sie keinen Verlust, wenn man sie selbst bis 110 und 120° erhitzte.

Ich glaubte anfangs, dass dieser Niederschlag Brenzgallussäure enthalten könne, oder vielleicht noch Ellagsäure, aber meine Untersuchungen zeigten, dass weder das eine noch das andere Statt finde. Ich glaube, man kann diese Verbindung als aus wasserleerer Gallussäure und Chlorcalcium bestehend betrachten, oder vielmehr als ein saures, gallussaures Chlorcalcium, in welchem das letztere die Stelle einer Basis vertritt.

---

4) *Darstellung des arsenikfreien Antimonmetalls,*

von

Dr. Wilibald Artus,

Privatdocent an der Universität Jena.

Das so häufige Vorhandensein des Arseniks in dem Antimonmetalle und dessen officiellen Präparaten erheischt, da dasselbe in pharmaceutisch-medicinischer Hinsicht ein sehr wichtiges Metall ist, indem es die vorzüglichsten und kräftigsten Arzneimittel liefert, nothwendiger Weise eine nähere Betrachtung, da die Antimonpräparate durch jene genannte Verunreinigung den lebenden Organismus gefährden können.

Chemisch rein und namentlich frei von Arsenik erhält man es zwar nach einer etwas kostspieligen, jedoch zweckdienlichen Methode nach meinen Untersuchungen mittelst basischem Antimonchlorid (Algarothpulvers, pulvis angelicus, Mercurius vitae), welches man am vortheilhaftesten dadurch erhält, dass man 1 Theil möglichst fein gepulvertes Spiessglanzglas oder Schwefelantimonium mit 2 Theilen Chlornatrium vermengt, dieses Gemenge in einer geräumigen Retorte mit einer Mischung aus 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser in Berührung bringt, 6—8 Stunden lang digerirt, und hierauf das Ganze etwa 1 Stunde lang bis zum Sieden erhitzt, wodurch beinahe alles oxydirte oder geschwefelte Antimon aufgelöst wird. Hierauf wird diese Auflösung mit ihrem gleichen Volumen rectificirten Weingeists verdünnt, oder man vermischt dieselbe mit so viel heissem Wasser, als sie aufnehmen kann, ohne zersetzt zu werden, oder bis die Flüssigkeit schwach milchig getrübt wird, und erst nach einigem Schütteln diess wieder verschwindet. Dann lässt man das Ganze ruhig stehen, filtrirt die aus salzsaurem Antimonchlorid, schwefelsaurem Natron und Wasser bestehende Flüssigkeit von dem Bodensalze ab, und setzt derselben so lange destillirtes Wasser zu, als sich noch ein Niederschlag zeigt, oder bis eine davon abfiltrirte Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Das ganze milchige Gemenge wird dann auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, und wenn die saure Flüssigkeit abgetröpfelt ist, wird er nochmals einige Male anfangs mit kleinen, nachher mit grösseren Mengen destillirten Wassers ausgesüsst, nachdem befreit man denselben möglichst schnell durch gelindes Pressen des Filters von dem noch adhärirenden Wasser, und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte basische Antimonchlorid ist, wenn man es mit der grösstmöglichsten Vorsicht und hinlänglich ausgesüsst hatte, völlig *arsenikfrei* und liefert, wenn 100 Theile mit 80 Theilen kohlensäuerlichem Natron und 20 Theilen Kohlenpulver ¼ bis anderthalbviertel Stunde geglüht werden, 61½ Procent völlig arsenikfreies Antimon.

Organische Chemie.

Abhandlung über die Zusammensetzung des Urins,

von

A. Morin.

(Annales de Chimie et de Physique B. LXI.)

(Frei und abgekürzt.)

Erste Abtheilung.

Seit einigen Jahren habe ich mich beschäftigt, eine grosse Anzahl von Analysen des Urins zu machen, der bald von gesunden bald von kranken Personen gelassen war. Der Urin der gesunden hat allgemeine Eigenschaften, die ich mir zu studiren vorgenommen, bevor ich zu den zufälligen Eigenschaften des Harns von Kranken zurückkehrte.

Die Beobachtungen, welche den Gegenstand dieser Arbeit ausmachen, sind auf den Zustand des Harnstoffs im Urin bezogen.

Man weiss, dass die Bereitung eines gut entfärbten Nitrats, die Ausziehung des Harnstoffs bedeutend erleichtert, und die sonst nothwendigen Krystallisationen, um einen reinen Stoff zu erhalten, vermindert. Das letzte Verfahren, dessen ich mich bediente, besteht darin, dass ich sogleich das unreine Nitrat mit Thierkohle, welche ihres Kalkgehalts nicht beraubt war, behandelte, nachdem es vorher mit kohlensaurem Kali gesättigt war. Die Hinzufügung dieses Salzes schlägt einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk nieder, dem man durch Erhitzen mehr Zusammenhang giebt.

In diesem Zustande scheidet er sich sehr gut ab, und beim Abdampfen entwickelt sich kein Schaum und Gas. Bis zur Syrupsdicke verdampft, krystallisirt es beim Erkalten in Masse

Indem man das Product mit ein wenig Alkohol von 40° kocht und erkalten lässt, erhält man lange Prismen eines reinen Harnstoffs, für dessen völlige Reinigung eine neue Krystallisation mehr als hinreichend ist.

Bevor ich diess Verfahren anwandte, hatte ich ein weit zusammengesetzteres Verfahren angenommen; ich schlug den eingedickten Urin durch Bleiacetat im Ueberschuss nieder, entfernte diesen Ueberschuss durch Schwefelwasserstoff, verdampfte aufs neue, löste in siedendem Alkohol auf, und behandelte das Product des Abdampfens mit Salpetersäure.

Das ausgepresste Nitrat wusch ich mit etwas absolutem Alkohol und erhielt es vollkommen weiss. Diess Verfahren diente mir, die Menge des Harnstoffs zu bestimmen, und gewährte mir den Vortheil, den Zucker aus dem Harn von Diabetischen zu erhalten.

In den gewöhnlichen Fällen entging es mir nicht, dass, indem ich Salpetersäure auf das Product der alkoholischen Abdampfung goss, die Reaction nicht alsbald Statt fand, und dass sie erst nach einigen Augenblicken anfing, indem es ein Aufbrausen von Essigsäure bewirkte, welches fortfuhr, bis alles Nitrat gebildet war. Alles diess geschah, wenn der Harnstoff sich in Verbindung mit der Essigsäure befand. Diese Verbindung, wenn sie wirklich wäre, müsste bei der Behandlung mit essigsaurem Bleie entstehen, allein sie würde schwer zu beweisen sein, weil das essigsaure Natron und Kali, welche ohne Zweifel zugleich gebildet werden, nur mit grosser Mühe entfernt werden können.

Wenn wir annehmen, dass essigsaurer Harnstoff gebildet wird, so muss diess Salz das Resultat einer doppelten Zersetzung zwischen dem Bleiacetat und einem Harnstoffsalze sein, allein die mineralischen Säuren des Urins besitzen allein die Eigenschaften, das Bleioxyd zu fällen, und es wäre wahrscheinlich, dass der Harnstoff mit einer von beiden verbunden war.

Meine Aufmerksamkeit wandte sich auf das Chlor, in der Meinung, dass sein Ueberschuss und der einer der Basen, mit welcher es sich verbindet, des Natriums, keinen bedeutenden Unterschied mache.

Ich behandelte also den zur festen Masse abgedampften Urin durch eine einzige Aufkochung mit absolutem Alkohol, um

die Verbindung des Harnstoffs zu erhalten, sobald er nur von der Chlorverbindung mit festen Basen sich losgemacht hatte.

Ich erhielt eine Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen unordentlich krystallisirte. Diess war der rohe Harnstoff (urée brute) des Vauquelin und Fourcroy.

Gleiche Mengen dieses Stoffes wurden, die eine in vieles mit Salpetersäure gemischtes Wasser geschüttet, und mit salpetersaurem Silber gefällt, die andere völlig abgedampft, das Product geglüht, aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd bei grossem Ueberschuss von Salpetersäure gefällt.

Die Silberchloride, die in beiden Fällen erhalten wurden, wurden ausgewaschen und geschmolzen, waren aber sehr im Gewichte verschieden. Fürchtend, dass ein Theil des Salzes, eingehüllt in die durch das Glühen erzeugte Kohle, zurückgeblieben wäre, wiederholte ich die Untersuchungen, indem ich salpetersaures Kali hinzufügte. Ich laugte das Product aus, und nachdem ich die Salpetersäure mit der Flüssigkeit gemischt hatte, schlug ich sie durch eine Silberauflösung nieder, die aus einem Theile salpetersaurem Silberoxyde und 50 Theilen Wasser bestand.

Während ich von dem chlorometrischen Instrumente Gay-Lussac's Gebrauch machte, hatte der Erfinder desselben bereits das Verfahren mit dem besten Erfolge in sehr schwierigen Fällen der industriellen Chemie angewandt, so dass ich von der Richtigkeit dieses analytischen Mittels, dessen ich mich bedient, nicht Rechenschaft zu geben nöthig habe. Ich füge nur hinzu, dass ich zu meinen Prüfungen bestimmte Mengen der Auflösungen angewandt, und die Bürette den gewöhnlichen analytischen Mitteln hinzugefügt habe, wodurch ich eine ausgezeichnete Controlle und einen grossen Zeitgewinn erlangt habe.

Hier die Resultate meiner Erfahrungen:

Die erste Untersuchung machte ich mit dem urée brute des Vauquelin und Fourcroy in concentrirter Lösung.

1 Pipette vor der Calcination = 206 Grade des salpetersauren Silbers $^1/_{50}$.

1 Pipette nach der Calcination = 126°.

Die zweite Untersuchung mit demselben Stoffe in sehr verdünnter Lösung gemacht:

1 Pipette vor der Calcination = 22° des salpetersauren Silberoxyds $\frac{1}{50}$.

1 Pipette nach der Calcination = 14°, woraus man das Verhältniss ziehen kann:

206 : 126 : 220 : 134

anstatt dessen: 220 : 140.

Diess giebt für 100 folgende Verhältnisse:

	1.	2.	Das Mittlere.
Chlor verbunden mit Harnstoff	38,84	36,36	37,60
Chlor verbunden mit festen Basen	61,16	63,64	62,40
	100,00	100,00	100,00.

Meinen Resultaten misstrauend dachte ich, dass der Alkohol Chlorammonium, was sich während der Calcination verflüchtigt, mit aufgenommen habe, versetzte deshalb eine verdünnte Lösung des rohen Harnstoffs mit schwefelsaurem Kupferoxyde, und that dann kaustisches Kali hinzu. Die grüne Farbe behauptete sich 2 Tage lang ohne die mindeste Verflüchtigung von Ammoniak. Einen andern Theil dieser Flüssigkeit behandelte ich auf dieselbe Weise, und fügte einige Tropfen von einer verdünnten Chlorammoniumlösung hinzu. Augenblicklich färbte sich die Flüssigkeit blau und Ammoniakgeruch zeigte sich.

Die Resultate meiner Untersuchungen sind:

1) Die durch die Calcination verjagte Menge Chlor ist beständig.

2) Das Verhältniss des mit dieser Substanz und den festen Basen verbundenen Chlors ist beständig.

Ich beschäftigte mich jetzt mit der Untersuchung der Verhältnisse, in welchen das Chlor und der Harnstoff sich verbunden befanden. Um diess zu können, bediente ich mich desselben rohen Harnstoffs, der mir zur Bestimmung der Verhältnisse gedient hatte, in welchen Chlor mit Harnstoff und festen Basen verbunden ist.

2 Gramme dieser Substanz wurden in Wasser gelöst, dann mit Salpetersäure gemischt, und durch die $\frac{1}{50}$ Auflösung des Silbernitrats gefällt. Vier übereinstimmende Untersuchungen zeigten 152°,80 als die zur Fällung nöthige Menge an, aber 10° der Bürette enthielten 2,5 Gr. Wasser 152°,88 repräsentiren

38,22 Gr. der Flüssigkeit von $\frac{1}{50}$

und 0,764 Gr. Silbernitrat; diess entspricht

0,1585 Chlor.

Wir haben bei den früheren Untersuchungen gesehen, dass derselbe Harnstoff mit $\frac{37,6}{100}$ des Chlors verbunden ist.

Wir haben hier 0,059 Gr. des Chlors mit der wirklichen Menge Harnstoff von 2 Gr. des rohen Harnstoffs verbunden.

Andern Theils bestimme ich die Menge des wirklichen Harnstoffs durch das Nitrat desselben.

Erste Untersuchung: 2 Gr. des rohen Harnstoffs gaben 1,297 Gr. des Nitrats.

Zweite Untersuchung: 2 Gr. des rohen Harnstoffs gaben 1,274 Gr. des Nitrats.

Das Mittel für 2 Gr. ist = 1,2855 Gr. des Nitrats
= 0,682 Gr. des wirklichen Harnstoffs.

Indem wir diese Resultate unter sich vergleichen, und indem wir zugeben, dass im Nitrat des Harnstoffs 2 Atome der Basis mit 1 At. der Säure verbunden sind, eine Verbindung, auf die ich späterhin zurückkomme, so findet man, dass der Chlorharnstoff des Urins zusammengesetzt ist aus:

0,059 Chlor
0,682 Harnstoff.

Diese Zahlen entsprechen:

1 At. Chlor
6,77 Harnstoff, wenn ein Atom Harnstoff = 378,432 ist.

Fürchtend in der Mutterlauge und im Waschwasser einen Theil des Nitrats verloren zu haben, dampfte ich die Flüssigkeit ab. Ich erhielt eine kleine Menge Krystalle, worauf denn das Totalgewicht des Nitrats betrug:

für die erste Arbeit 1,440 Gr.
für die zweite Arbeit 1,378 -

Das mittlere Verhältniss 1,409 Gr. des Nitrats, = 0,749 des Harnstoffs, welches entspricht:

1 At. Chlor
7,36 Harnstoff.

Diese Verbindung bestätigt:

1) Dass im Urine der Harnstoff nicht frei ist;

2) dass er sich in Verbindung mit Chlor oder Chlorwasser in dem Verhältniss von 6 bis 8 Atomen Harnstoff für ein Atom Chlor befinde.

Der grosse Unterschied der Zusammensetzung zwischen dem Nitrat und dem Chlorür des Harnstoffs liess mir einige Zweifel über das Vorhandensein dieser Basis selbst im Urine, weil eben das Nitrat gebildet ist aus:

2 Atomen Basis und 1 Atom Säure,

das Chlorür oder die Chlorwasserstoffverbindung aber aus 1 Atom Säure und 6 — 8 Atomen Basis besteht, weshalb denn auch 3 — 4 Mal so viel Harnstoff in der Chlorverbindung, als im Nitrat ist. Die Anwendung eines auf organische Körper so energisch wirkenden Stoffes, wie die Salpetersäure ist, liess vermuthen, dass sie zu kräftig auf die Stoffe des Urins wirken könnte, indem sie einen von ihnen in Harnstoff umwandelte, weil man stets Umänderungen der organischen Stoffe unter den Einfluss so kräftig zersetzender Agentien beobachtet.

Um meine Zweifel zu heben, bemühte ich mich, aus dem Harne mittelst eines Körpers den Harnstoff, oder sein Radical abzuscheiden, der anders auf die organischen Stoffe einwirkt, wie die Salpetersäure.

Die Oxalsäure bewirkte mit dem Harnstoff, wie die Salpetersäure, eine augenblickliche Krystallisation und schien meiner Absicht sehr zu entsprechen. Es war wichtig, den oxalsauren Harnstoff oder sein Radical, durch unmittelbare Einwirkung der Säure auf den Urin, und ohne Vermischung mit fremden organischen Stoffen zu erhalten.

Ich stiess auf einige Schwierigkeiten, um diess Resultat zu erlangen, und will daher einige genauere Angaben über diesen Gegenstand machen.

Der bis zur dicken Masse abgedampfte Urin wurde 3 — 4 Mal in kaltem absolutem Alkohol behandelt. Die erste Flüssigkeit war dunkler gefärbt als die zweite, diese mehr als die dritte, aber indem ich sie mischte, trübten sie sich sehr, wiewohl jede einzeln klar war. Ich filtrirte und fügte Alkohol von 40° hinzu; dieser trübte die Flüssigkeit von neuem. Ich fuhr mit Zusatz des Alkohols fort, so lange die Flüssigkeit noch getrübt wurde. Nach dieser Arbeit war die Flüssigkeit gelblich und klar. Es blieb nach dem Abdampfen eine Masse zurück, welche nicht krystallisirte, aber gummig und klebend, beinahe hart war. Sie war durchsichtig, ein wenig gefärbt

und gab augenblicklich mit Salpetersäure ein fast farbloses Nitrat des Harnstoffs.

Die durch den Alkohol gefällte Masse war schwarz, und sah wie flüssiger Theer aus, war unlöslich in kaltem Wasser. Siedender Alkohol löste ein wenig auf, schied es aber nach dem Erkalten wieder ab. Dieser Stoff, mit dem ich mich bei dieser Arbeit nicht beschäftigt habe, verdient eine besondere Prüfung.

Um das Oxalat zu bereiten, wandte ich die von der schmierigen Masse befreite und ein wenig concentrirte Flüssigkeit an, und setzte derselben einen Ueberschuss einer wässerigen Oxalsäurelösung hinzu. Ich erhielt einen weissgelben, krystallinischen Niederschlag, den ich absonderte. Die Abdampfungen gaben mir allmählig mehr Krystalle von rothbrauner Farbe.

Um das gefärbte Oxalat zu reinigen, zerrieb ich es mit ein wenig Wasser und erhitzte es. Bei 50° war alles aufgelöst. Nachdem ich es bis zu 46° erkalten liess, schied sich die braune färbende Masse in Krystallen aus. Bei 29° war die abgegossene Flüssigkeit gelb, bei 25° war sie fast völlig krystallisirt, das Salz mit einer gelben Farbe geschwängert.

Um das Salz zu reinigen, wollte ich es einer neuen Krystallisation unterwerfen; es verwandelte sich dabei fast völlig in eine braune Masse, mit sehr weissen rhomboëdrischen Krystallen gemischt. Dieselbe Erscheinung zeigte sich mit einem Theil des ersten krystallinischen Absatzes, den ich zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt hatte.

Da ich sahe, dass meine Versuche zur Entfärbung des Salzes fruchtlos waren, und dass die gelbe Färbung nur sehr schwach war, nahm ich einen Theil davon, um ihn der Elementaranalyse zu unterwerfen, nachdem ich es einer Wärme von 100° bei einem trocknen Luftstrom ausgesetzt hatte. Die Resultate, welche ich erhielt, und die unter sich übereinstimmten, hatten wenig Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung eines Harnstoffoxalats.

Ich versuchte von neuem ein vollkommen weisses Oxalat zu erhalten und gelangte dazu, indem ich die von der klebrigen Masse gereinigte alkoholische Auflösung mit der Hälfte ihres Gewichts Thierkohle in Stückchen, zwei oder drei Stunden

schüttelte. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit nur ein wenig grünlich, vielleicht von der Kohle gefärbt, und zwar in so geringem Maasse, dass eine Menge der Flüssigkeit von 5 Centimetern kaum einem klaren grünen Glase von ½ Demi-Millimeter Dicke gleich kam. Diese Flüssigkeit bildete keinen Niederschlag mit kohlensauren Alkalien, enthielt mithin keine Kalksalze.

Dann bereitete ich eine Lösung von einem Theile Oxalsäure in 2 Theilen Wasser, und fügte dieser etwas absoluten Alkohol hinzu.

Ich mischte gleiche Mengen beider Flüssigkeiten, eine Menge eines sehr weissen gröblichen Pulvers fiel zu Boden, und war aus kleinen rhomboëdrischen Krystallen gebildet.

Diess Oxalat wusch ich mit ein wenig Alkohol; die verdampften Mutterlaugen gaben noch etwas Salz, der Rest war sehr gefärbt.

Das weisse Oxalat löste sich leicht in kaltem Wasser, erhitzt und abgedampft färbte es sich nicht, durch Erkalten bildeten sich grosse rhomboëdrische Krystalle, Salpetersäure zur siedenden Flüssigkeit gethan, bildete Nitrat des Harnstoffs, aber sie veränderte nicht die Form der Krystalle.

Ich nahm 19,95 Gr. des niedergeschlagenen und an der Luft getrockneten Oxalats, setzte diess Salz einige Stunden einer Wärme von 100° und einem trocknen Luftstrome aus, bis das Gewicht nicht mehr vermindert wurde. Das Salz war verwittert und das Gewicht desselben auf 17,75 Gr. zurückgeführt.

Jetzt unterwarf ich das trockne Salz der Elementaranalyse, und erhielt mit dem Liebig'schen Apparate mit der Vorsicht, dass ich nach dem Verbrennen nur trockne Luft in die Röhre brachte, folgende Resultate:

1) 1 Gr. des Oxalats gab 0,268 Wasser 0,735 Kohlensäure
2) 1 - - - - 0,264 - 0,743 -
3) 1 - - - - 0,269 - 0,741 -

Um die Menge des Stickstoffs zu bestimmen, machte ich, wie Dumas und Henry es vorgeschlagen haben, von der Zersetzung eines Carbonats Gebrauch, und wählte dazu kohlensaures Bleioxyd.

Die Resultate der Untersuchungen sind:

4) 0,4 Gr. des Oxalats lieferten 22,6 Cubikcentimeter Stickstoff bei 8°,75 C. und 73°,1 Barometerhöhe.

Diess entspricht für einen Gr. des Oxalats 0,0667 Azot. Die Zusammensetzung eines Grammen des Stoffes ist demnach folgende:

Stickstoff	0,06694
Wasserstoff	0,02961
Kohlenstoff	0,20460
Sauerstoff	0,69885
	1,00000.

Die vollkommne Uebereinstimmung der Analysen liessen mir keinen Zweifel an ihrer Genauigkeit; ich suchte jetzt die Menge der Oxalsäure, die im Salze enthalten ist, zu bestimmen. Zu dem Ende schlug ich die wässerige Lösung einer bestimmten Menge des verwitterten Oxalats, mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium nieder; die überstehende Flüssigkeit gab nach der Sättigung mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr. Die Oxalsäure befand sich im Niederschlag, der, gut ausgewaschen und getrocknet, beinahe bis zum Weissglühen erhitzt wurde. Das Product der Calcination war pulverig, hatte den Geschmack nach Aetzkalk und brauste nicht mit Säuren auf.

Zwei Untersuchungen gaben folgende Resultate:

1) Für 0,4 Gr. des Oxalats erhielt ich 0,185 Kaliumoxyd

2) - 0,4 - - - - - 0,179 -

Das mittlere Verhältniss für 1 Gr. des Oxalats ist = 0,4547 des Calciumoxyds, entsprechend 0,604 des wasserleeren Oxalats. Diese Menge der Oxalsäure entspricht der Verbindung von:

0,20375 Kohlenstoff
0,40025 Sauerstoff.

Die Atomenzahlen, die diesen Zahlen entsprechen, sind für das Oxalat, wenn das Atomengewicht der Kohle = 76,437 ist:

Stickstoff . . .	7,55 At.
Wasserstoff . .	47,59 -
Kohlenstoff . . .	26,76 -
Sauerstoff . . .	69,885 -

Für 13,33 At. Oxalsäure, gebildet durch die Vereinigung von:

Kohlenstoff . .	26,65 At.
Sauerstoff . .	40,025 -

Nimmt man die Zahlen ab, welche die Oxalsäure bilden so erhält man:

Stickstoff . . .	7,55
Wasserstoff .	47,39
Kohlenstoff . .	0,10
Sauerstoff . . .	29,86.

Der einzige durch die Untersuchung dieser Zahlen uns klar werdende Punct ist, dass aller Kohlenstoff sich in der Oxalsäure befindet. Aber diese Säure, der Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, stehen nicht in einfachem Verhältnisse zu einander; ich schliesse daher, dass der analysirte Körper eine dem Oxalate fremde Substanz ist. Um diess zu erforschen, setzte ich 0,3 dieses Stoffes in einem Platintiegel dem Feuer aus. Ein Theil verflüchtigte sich, der Rest schmolz und schwärzte sich leicht. Diese Färbung erschien nachher und ich erhielt durch das Erkalten 0,056 einer glasigen Substanz. Dieser Stoff wurde flüssig gemacht, hatte einen Geschmack nach Alkali, löste sich leicht in kaltem Wasser, wurde durch Chlorplatin und Chlornatrium gefällt und brauste lebhaft mit Säuren auf. Diess war Kalicarbonat, durch die Zersetzung der Oxalsäure gebildet. Die Menge, die ich erhielt, gab für 1 Gramm des Stoffes:

0,1866 kohlensaures Kali oder
0,1268 Kaliumoxyd.

Die Entdeckung dieses letztern Stoffes im Oxalat veränderte die früheren Resultate, indem ich sein Gewicht von dem des Sauerstoffs abzog, welches ich früher nicht in Anschlag gebracht hatte. Wir haben nun 0,69885 Sauerstoff, beide folgenden Mengen für ein Gramm der Materie:

Kaliumoxyd 0,1268 Gr.
Sauerstoff 0,69885 Gr. — 0,1268 Gr. = 0,57205 Gr. entsprechend:

Kaliumoxyd . . .	2,11
Sauerstoff . . .	57,205.

Indem ich diesen letztern, der zur Oxalsäure gehört, abziehe = 40,025, so bleibt der von dieser Säure unabhängige Sauerstoff mit 17,18 zurück.

Die bestimmte Zusammensetzung eines Gramme der Materie ist daher:

		In atomistischen Zahlen.
Kaliumoxyd . .	0,12680	= 2,11
Stickstoff . . .	0,06694	= 7,55
Wasserstoff . .	0,02961	= 47,39
Kohlenstoff . .	0,20460	= 26,75
Sauerstoff . .	0,57205	= 57,205
	1,00000.	

Ziehen wir diese atomistischen Zahlen von denen, die den Elementen von 13,33 At. der Oxalsäure angehören, ab, so bleibt:

$\dot{K}$			2,11
N			7,55
H			47,59
C	26,75 —	26,65 =	0,10
O	57,205 —	40,025 =	17,18.

Betrachtet man aber die Zahl, die den Stickstoff darstellt = 7,55, so findet man, dass dieselbe 6 Mal in der des Wasserstoffs, 2 Mal in der des Sauerstoffs und 1 Mal in der der Oxalsäure enthalten ist. Nachdem man von den Ergebnissen der Elementaranalyse die Elemente der Oxalsäure abgezogen, und noch den Stickstoff und seine Multiplen davon abgenommen hat, wenn man ferner auch von der Oxalsäure die Zahl, welche 1½ Mal der des Stickstoffs entspricht, abzieht, so hat man:

		Atome.
$\dot{K}$		2,11
H	47,39 — 45,30 =	2,09
O	17,18 — 15,10 =	2,08
C		0,10
$\ddot{C}$ = Oxals.	13,33 — 11,325 =	2,005.

Indem man nun für das Kaliumoxyd eine kleine Abweichung annimmt die = 0,022 ist und sie in Wasserstoff umwandelt, so bildet diess für diesen Körper die atomistische Zahl = 4,17, und wenn man den unbedeutenden Ueberschuss von 0,1 Kohlenstoff übersieht und diesen auf die Oxalsäure überträgt, so kann man die Verbindung durch die Formel:

$$2\dot{K} + 2\dot{H} + 2\ddot{C} \text{ oder } \dot{K} + \dot{H} + \ddot{C} \text{ darstellen.}$$

Diess ist aber oxalsaures Kali mit einem Atom Wasser für 1 At. des wasserleeren Salzes, eine symetrische Verbindung des oxalsauren Natronhydrats, Kalk und Barythydrats, und

verwitterten oxalsauren Ammoniaks. Andern Theils lassen sich die Verhältnisszahlen, die dem Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und der Oxalsäure entsprechen, durch folgende Formel geben: $N_1 + H_6 + O_2 + 1\frac{1}{2}(C_2 O_3)$, die doppelt genommen sehr wohl mit der Formel des Harnstoffs zu vergleichen ist:

$$N_2 + H_{12} + O_4 + 3(C_2 O_3).$$

Zwei Beweggründe bewogen mich zu glauben, dass die letzteren Formeln nur einen zufälligen Zusammenhang mit der des oxalsauren Kalis haben. Der erstere ist, dass sie nicht in einfacher Beziehung zu einander stehen, denn sie sind unter sich: :3,552 : 1. Der zweite ist, dass andere geglühte Oxalate Rückstände lieferten, welche in dem Verhältniss für jeden von ihnen abwichen:

Lassen wir das oxalsaure Kali bei Seite und kehren wir zur letzten Formel zurück. Sie kann sich umwandeln in: $(N_2 H_4) + (H_8 O_4) + 3(C_2 O_3)$ oder in:

1 At. Stickwasserstoff	$N_2 H_4$
4 - Wasser	$H_8 O_2$
3 - Oxalsäure	$3(C_2 O_3)$.

Wir wollen dieses Amid vorläufig mit dem Namen Uril bezeichnen; man sieht, dass man es als ein Trioxalat des Urils mit 4 Atomen Wasser betrachten kann.

Ich bemerkte früher, dass 19,95 Gr. des an der Luft getrockneten Salzes beim Zerfallen 2,2 Wasser verloren hatten, und dass man sich vorstellen kann, als wenn 1 Gramme des verwitterten Salzes 0,124 Wasser aufnähme, um in den Zustand des Hydrats überzugehen.

Ich habe aber erkannt, dass 1 Gr. des verwitterten Salzes enthält: 0,295 Kalioxalat
0,705 Uriloxalat.

Die 4 Atome Wasser in den 0,705 des Uriloxalats betragen 0,157, davon betrugen die ¾ 0,118.

Diese letzte Zahl steht der 0,006 nahe, derselben, welche das zum Hydrat umgewandelte verwitterte Uriloxalat bedurfte; hieraus kann man folgern, dass von 4 Atomen des Wassers
3 der Oxalsäure und
1 dem Uril angehören, und dass die verwitterte Oxalsäure die Hälfte ihres Krystallwassers verliert. Die Formel des Oxalathydrats würde dann also sein:

(1 At. Uril + 1 At. Wasser) + (3 At. Oxalsäure + 6 At. Wasser)

(Ur $\dot{H}$) + (3$\ddot{C}$ 6$\dot{H}$).

Die Formel des verwitterten Salzes würde dann sein:

(1 At. Uril 1 At. Wasser) + (3 At. Oxalsäure und 3 At. Wasser)

(U $\dot{H}$) + (3$\ddot{C}$ 3$\dot{H}$).

Der Stickwasserstoff, den ich im Oxalat fand, ist derselbe, den Dumas angenommen hat, und dem man eine Rolle im Harnstoff und Oxamid zugetheilt hat, weil er sich mit den Oxyden der Kohle verbindet. Die Ansichten von Dumas finden sich durch meine Untersuchungen bestätigt, aber das Wort Amid, durch welches er diesen Stickwasserstoff bezeichnet hat, bezieht sich auf eine Theorie, welche ich nicht auf den einzelnen Fall, mit dem ich mich beschäftige, anwenden kann. Denn in dieser Theorie ist die Stickstoffverbindung, dem Chlor analog betrachtet, als elektro-negativ in Bezug auf das Oxyd des Kohlenstoffs. Im Oxalat spielt es im Gegentheil die Rolle einer Basis nach Art des Ammoniaks. In diesem Falle kann ich mich daher des Ausdrucks Amid nicht bedienen, und bin gezwungen, für diesen Stickwasserstoff, bestehend aus

N_2 H_4

einen andern Namen zu wählen. Ich habe das Wort Uril gewählt, weil es den Grundstoff des Harnstoffs bezeichnet und aus dem Urine ausgezogen ist.

Aus dieser zweiten Reihe von Versuchen geht hervor:

1) Dass, wenn Oxalsäure auf Harn einwirkt, man ein Salz erhält, das nicht Harnstoff zur Basis hat, wohl aber einen Körper, aus 2 At. Stickstoff und 4 At. Wasserstoff bestehend.

2) Dass dieser Körper, den ich Uril genannt habe, vielleicht als das Radical des Harnstoffs betrachtet werden könne.

Zweite Abtheilung.

Die in dem ersten Theile der Abhandlung angeführten Untersuchungen lassen uns die Frage unentschieden, ob im Urine das Chlor, unabhängig von Chlorkalium und Chlornatrium, mit dem Harnstoffe oder seinem Radicale verbunden sei.

Auf den ersten Anblick scheint sich diess aus der Einwirkung der Oxalsäure zu erklären, es könnte aber sein, dass diese

Säure weniger Verwandtschaft zum Harnstoff als zum Uril habe, und dass sie die Eigenschaft haben könnte, das Uril aus dem Harnstoff auszuziehen.

Um diesen Gegenstand aufzuklären, ging ich auf die unmittelbare Einwirkung der Oxalsäure auf den Harnstoff zurück. Ich bereitete eine Auflösung wie früher und zersetzte sie mit einer concentrirten Lösung des Harnstoffs. Nach Hinzufügung von sehr wenig Säure bildete sich augenblicklich ein Niederschlag von krystallinischen Körnern. Die Flüssigkeit war sehr sauer; ich fuhr mit dem Zusetzen fort und es bildete sich von neuem ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag. Während dieser Arbeit entwickelte sich keine Spur von Gas. Das Salz wurde abgespült und getrocknet.

In diesem Zustande hatte das Salz eine grosse Aehnlichkeit mit dem Uriloxalate, wie dieses war es sauer, aber in Wasser aufgelöst, bildete es beim Abdampfen grosse Krystalle in rechtwinkeligen, länglichen Tafeln, die unregelmässig über einander lagen und eine ungleiche Masse bildeten. Nicht einer der Krystalle hatte die rhomboëdrische Form wie das Oxalat des Urils, wenn es sich aus einer wässrigen Lösung ausscheidet.

Beide Salze, der Hitze in einem verschlossenen Gefässe mit einem Gasreservoir ausgesetzt, verhielten sich beinahe gleich. Sie schmolzen, schwärzten sich ein wenig, lieferten Wasser und Gas, dann trübe, weisse Dämpfe, die sich in Form von Staub an den obern Theil des Gefässes ansetzten. Bei einem gewissen Puncte der Arbeit hörte die Luftentwickelung auf und die weisse Masse fuhr fort sich zu sublimiren. Das mit Harnstoff erhaltene Oxalat lieferte viel weniger Gas als das andere; dieses hatte einen ammoniakalischen Geruch und wurde nur unmerklich vom Wasser aufgenommen.

Die sublimirte Masse wollte ich von dem Wasser befreien, mit dem sie geschwängert war, und erhitzte sie deshalb gelinde, jedoch war es unmöglich, sie ohne Verflüchtigung davon zu befreien, weil sie sich mit dem Wasser bei derselben Temperatur verflüchtigte.

Es verlangte diese Masse viel Wasser und einige Minuten der Siedehitze, um sich aufzulösen. Nach dem Erkalten krystallisirte sie in kleinen verwirrten Haufen, war geruch- und

geschmacklos, fällte nicht das Chlorcalcium, geschmolzenes kaustisches Kali bildete mit dieser Substanz Oxalsäure und Ammoniak und war also Oxamid.

Nun versuchte ich, aus diesem Oxalate die Basen, mit denen die Säure verbunden war, auszuziehen. Ich wandte zu dem Ende 0,5 des Uriloxalats, welches mir zur Analyse gedient hatte, an, löste es in Wasser und fügte kohlensauren Kalk in kleinen Mengen hinzu. Ein, wenig lebhaftes Aufbrausen zeigte sich und liess bald nach, nachher erhoben sich vom Grunde des Gefässes grosse Blasen, ohne dass die Flüssigkeit sauer war, und da ich kohlensauren Kalk im Ueberschuss hinzugesetzt hatte, so musste diese Erscheinung einen andern Grund als in der Säure haben. Ich kann diese Gasentbindung nicht besser vergleichen als mit der des Sauerstoffs in einer Chlorkalkauflösung.

Nach einigen Minuten hielt sie auf, ich fügte eine neue Menge kohlensauren Kalk hinzu, und hatte so dieselbe Erscheinung wie vorher. Hiermit fuhr ich fort, bis die Sättigung vollkommen war, jetzt war die Flüssigkeit alkalisch, was man von der Umwandlung des oxalsauren Kalis herleiten konnte, gemengt mit dem des Urils oder von der Bildung des Ammoniaks aus dem Uril.

Jetzt filtrirte ich die Flüssigkeit und wusch den Niederschlag mit Alkohol aus, verdampfte die Flüssigkeiten, nachdem ich das kohlensaure Kali oder das Ammoniak, wenn es darin war, mit einigen Tropfen Salzsäure gesättigt hatte; die Flüssigkeiten hielten sich bis zu Ende der Abdampfung neutral, und gaben einen Rückstand, der 0,1 wog. Dieser Stoff krystallisirte nur nach einiger Zeit, nachdem er mit einigen Tropfen Wasser und Salpetersäure in Verbindung gesetzt war. Diese Krystalle bestanden aus Plättchen, die über einander lagen, rechtwinkelig waren, und verhielten sich wie Chlorkalium, vielleicht mit ein wenig Chlorammonium gemischt, wie diess der Geschmack anzeigte.

Ein anderer Theil 0,5 des Harnstoffoxalats wurde derselben Behandlung unterworfen. Die Zersetzung durch kohlensauren Kalk geschah in einigen Augenblicken, ohne dass ich die beobachteten Zwischenräume wie beim Oxalat des Urils wahrnahm. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, die Flüs-

sigkeiten lieferten durch Abdampfen eine, durch Erkalten in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende syrupsartige Masse.

Die zerschlagene krystallisirte Masse schien trocken und wog 0,315 Gr. Einige Tropfen Wasser lösten sie auf und augenblicklich wurde durch Salpetersäure ohne Gasentbindung ein völlig weisses Harnstoffnitrat gebildet. Diess ausgepresste, und mit einigen Tropfen absoluten Alkohols ausgewaschene Salz wog nach dem Trocknen bei 100°: 0,451.

Eine andere Menge des Harnstoffoxalats, 0,2 wiegend, wurde gelöst und durch Chlorcalcium niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde gewaschen, bis zur Weissglühhitze calcinirt und wog dann 0,067. Das Geglühte war brüchig, schmeckte wie Aetzkalk, löste sich allmählig in Chlorwasserstoffsäure mit Aufbrausen auf, bis die Auflösung vollendet war; es war kohlensaurer Kalk.

Durch die Verschiedenheiten, die sich mir nach der Calcination des Niederschlags aus Harnstoffoxalat und Uriloxalat boten, hätte ich überrascht werden können, wenn ich nicht gewusst hätte, dass feuchter kohlensaurer Kalk, wenn er heftig erhitzt wird, in harten Stückchen zurückbleibt und dann seine Kohlensäure nicht verliert.

Die Analyse des Harnstoffoxalats giebt folgende Resultate:

Für 0,5 Gr. dieses Salzes 0,451 Harnstoffnitrat
- 0,2 - - - 0,067 kohlensauren Kalk.

Diess macht für 1 Gramme des Oxalats:

0,902 Harnstoffnitrat = 0,4786 Harnstoff
0,335 kohlensauren Kalk = 0,237 trockner Oxalsäure
erhaltenes Wasser = 0,2824

Diese Gewichtsmengen entsprechen:

2 At. Harnstoff
0,84 trockner Oxalsäure
3,98 Wasser.

Nehmen wir an, dass ein Theil des erhaltenen kohlensauren Kalkes während des Glühens des Oxalats in Aetzkalk umgewandelt wurde, und vervollständigen wir die Menge der Oxalsäure durch etwas Wasser, welches wir nur durch die Differenz abschätzen konnten, so erhalten wir:

2 At. Harnstoff
1 - Oxalsäure
3,30 - Wasser.

Theilen wir den Ueberschuss des Wassers unter die drei Körper, welche das Oxalat des Harnstoffs bilden, so erhalten wir die Formel:

$$2(N_2\ H_4\ C\ O) + C_2\ O_3 + 3(H_2\ O).$$

Diess beträgt an Gewicht:

Harnstoff . . .	48,91
Wasserleere Oxalsäure	29,28
Wasser	21,81
	100,00.

Indem ich untersuchte, welche Menge Harnstoff das Oxalat enthielt, erhielt ich für 0,5 Gr. des Salzes:

0,315 des krystallisirten Harnstoffs,

diess macht für 1 Gr. 0,630 - - -

allein dieselbe Menge nach der Verbindung im Nitrat berechnet, liefert die Zahl 0,4786. Der krystallisirte Harnstoff enthält demnach Wasser, dessen Gewicht sein muss = 0,630 — 0,4786 = 0,1514.

Diese Zahlen entsprechen 1 At. wasserleeren Harnstoffs
2,14 - Wasser.

Wir können daher die Formel für den krystallisirten Zustand durch $2(N_2\ H_4\ C\ O) + 2(H_2\ O)$ bezeichnen, und finden seine elementare Zusammensetzung:

4N . .	354,072	für 100:	36,03
2C . .	152,875	- -	15,55
12H . .	75,5256	- -	7,68
4O . .	400,000	- -	40,74
2 At. =	987,473		100,00.

Diese Verhältnisse nähern sich den Analysen von Vauquelin und Fourcroy eines Theils, und denen des Dr. Ure und Anderer so, dass man glauben kann, dass sie mit Harnstoffhydrat arbeiteten.

Man sieht, dass 1 At. Oxalsäure, mit 2 At. Harnstoff sich verbindend, noch 2 At. Wasser zurückhalten, welche das Hydrat dieser Basis bilden können und sich selbst noch mit 1 At. Wasser verbinden. Es zeigt sich in diesem Verhältnisse eine Analogie mit dem, was bei der Bildung des Uriloxalats geschieht.

Aus der Untersuchung beider Oxalate geht hervor:

1) dass beide Salze einen sauren Geschmack haben;

2) dass beide in verschlossenen Gefässen erhitzt, Oxamid liefern;

3) dass ihre Krystalle verschiedene Primitivformen haben;

4) dass das Harnstoffoxalat in Wasser gelöst, leicht dem kohlensauren Kalke seine Oxalsäure abtrete, zwar sehr langsam, aber dass diese Base während der Zersetzung des Salzes verschwinde; endlich dass

5) das Harnstoffoxalat in Wasser gelöst dieselbe Art der Zersetzung zeigt, aber mit Schnelligkeit und dass der Harnstoff von der Oxalsäure gesondert sich gänzlich in der Flüssigkeit wiederfindet, und dass endlich der Harnstoff ein Hydrat in bestimmten Verhältnissen bildet.

Diese bestimmten Merkmale zeigen, dass die Oxalsäure sich mit dem Harnstoff verbindet, ohne ihn in Uril umzuwandeln und dass die Oxalate beider Basen betrachtet werden können wie zwei verschiedene Salze. Aus diesen Ergebnissen kann man schliessen:

1) dass der Urin nicht Harnstoff, aber Uril enthalte;

2) dass das Uril sich im Urin mit Chlor oder Chlorwasserstoff verbunden finde und zwar im Verhältniss von 6—8 Atomen mit 1 At. Chlor.

3) Dass unter Einwirkung der Salpetersäure das Uril die Gelegenheit zur Bildung des Harnstoffs, dessen Radical es ist, giebt.

Dritte Abtheilung.

Ich habe früher bemerkt, dass die Analyse des Uriloxalats die Ideen von Dumas über die Existenz eines neuen Stickwasserstoffs, den er Amid nennt, bestätigt und dass er sich auf eine Theorie stützt, nach welcher er dem Kohlenstoffoxyde dieselbe Rolle ertheilt, die das Chlor bei den Metallen spielt. Nach diesem Chemiker müssen Harnstoff und Oxamid betrachtet werden als ein Biamid und Amid des Kohlenoxyds.

Concentrirte Schwefelsäure wandelt den Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure um, das Oxamid in Ammoniak und Oxalsäure, abhängig von den Elementen des Wassers. Kaustisches Kali wirkt auf beide Körper analog.

Wasser allein wandelt der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur um und bildet das Oxamid von neuem in oxalsaures Ammoniak um, sobald man es bei erhöhter Temperatur auf diesen Körper einwirken lässt.

Die Annahme eines Stickwasserstoffs mit dem Harnstoff und dem Oxamid analog, giebt eine bei diesen Vorgängen schwer zu erklärende Gleichheit, die nicht anders geschehen kann, als dass man bei den Kohlenoxyd-Amiden die Fähigkeit, das Wasser nach Art der Metallchlorüre zu zersetzen, annimmt. Der Stickstoff reagirt dabei auf den Wasserstoff wie ein elektronegativer, das Kohlenoxyd wie ein elektropositiver auf den Sauerstoff des Wassers.

Die Analogie mit den Metallchlorüren weicht indessen, sobald das Wasser sich völlig gesetzt hat, weil der Körper, der sich des Wasserstoffs bemächtigt, sich wie eine Base und nicht wie eine Wasserstoffsäure verhält.

Es ist nach dieser Theorie schwer, Rechenschaft von der Einwirkung der Salpetersäure auf den Harnstoff zu geben; wenn man sie besonders mit der vergleicht, welche das Wasser schon allein auf denselben Körper ausübt und wenn man sich erinnert, dass keine Säure ein solches Streben zur Bildung der Oxalsäure aus organischen Substanzen hat, wie die Salpetersäure, so ist man fast überzeugt, dass dieses Agens eher dazu geeignet sei, um den Harnstoff in Ammoniak, Kohlensäure oder Oxalsäure umzuwandeln, als um mit demselben eine feste Verbindung zu bilden.

Die Fähigkeit des Harnstoffs, Hydrat zu bilden, lässt ebenfalls noch einigen Zweifel über die Theorie der Amide. Wenn man bedenkt, dass der in Wasser gelöste Harnstoff dasselbe in der Länge der Zeit zersetzt, so ist es schwer zu begreifen, wie die Elemente des Wassers mit einem Körper ein Hydrat bilden können, der unter andern Umständen dasselbe zersetzt und neue festere Verbindungen bildet.

Obwohl diese Einwürfe sehr stark sind, so ist es doch nicht unmöglich, sie zu lösen. Die Entdeckung des Uriloxalats, einer Salzverbindung, in welcher der Stickwasserstoff die Rolle einer Basis bildet, zeigt, dass die letztere nicht nöthig hat, in Ammoniak sich umzuwandeln, um als elektropositiver Körper zu wirken und dass er sich sehr gut mit Säuren verbinde.

Man ist dazu bewogen, den Harnstoff und das Oxamid wie ein Salz zu betrachten, in welchen das Uril die Rolle einer Basis und das Kohlenoxyd die einer Säure spielt.

Aber wie will man Rechenschaft von der Zersetzung des Wassers durch Harnstoff und Oxamid geben? —

Es ist nicht sehr wichtig, diese Zersetzung unter dem Einfluss der Schwefelsäure oder des Kalis zu erklären, weil die Gegenwart dieser Agentien in der Flüssigkeit die Einwirkung verwickelt macht und uns schwierig die Wirkung der Elektricität erkennen lässt. Ueberdiess zersetzt das Kali unter denselben Umständen und auf gleiche Weise die stickstoffhaltigen Körper, so dass nichts dem, was Dumas Amid genannt hat, Aehnliches erhalten wird.

Die freiwillige Zersetzung des Wassers durch Harnstoff ist weit wichtiger zu erklären, weil die Bildung des kohlensauren Ammoniaks nicht durch einen fremden Körper bewirkt wird. Die Art der Einwirkung des Bleioxyds auf Uriloxalat giebt vielleicht ein Mittel zur Erklärung dieses Punctes. Nachdem ich gepulvertes Bleioxyd in eine wenig concentrirte wässrige Lösung des Uriloxalats geschüttet hatte, bemerkte ich, dass die Flüssigkeit noch mehrere Stunden sauer blieb.

Blasen entwickelten sich fortwährend aus der Flüssigkeit mit denselben Erscheinungen, wie ich sie bei der Zersetzung des Uriloxalats durch kohlensauren Kalk beobachtet hatte. Nachdem die Gasentwickelung völlig aufgehört hatte, war die Flüssigkeit alkalisch. Sie veränderte rothes Lackmuspapier in blaues und entwickelte Ammoniakdämpfe. Das Bleioxalat bildet eine weisse Rinde auf der Oberfläche des Bleioxyds.

Ich arbeitete mit zu kleinen Mengen, als dass ich Untersuchungen über das entwickelte Gas hätte anstellen können, aber da das Uriloxalat sich unter dem Einflusse des Bleioxyds zersetzt und freies Ammoniak nebst oxalsaurem Bleioxyd bildet, so ist es klar, dass das entwickelte Gas Sauerstoff sein muss.

Der Gang der Zersetzung des Uriloxalats entspricht völlig der durch kohlensauren Kalk. Trotz der grossen Verwandtschaft der Oxalsäure zum Bleioxyde und Kalk, verbindet sich die Säure doch nicht früher mit ihnen, als bis das Uril in Ammoniak unter Mitwirkung des Wassers verwandelt ist. Die Zersetzung dieser Flüssigkeit geschieht langsam, ohne dass die

Gegenwart eines eigenthümlichen Körpers zur Sauerstoffabsorption nöthig wäre.

Man begreift leicht, dass der Uril mit einem dem Kohlenoxyde ähnlichen Körper vereinigt ist, der im Zustande des Freiwerdens sich mit Sauerstoff verbinden und zugleich Ammoniak, Kohlensäure oder Oxalsäure bilden kann, aber die Bildung der Säuren ist der Erzeugung des Ammoniaks untergeordnet.

Man begreift auch, dass das Uril weniger das Wasser im Zustande des Oxamids als des Harnstoffs zu zersetzen strebt. Im letztern Falle hat die Verwandtschaft des Urils für den Wasserstoff nur die zu überwältigen, welche es in Verbindung mit einer Proportion des Kohlenoxyds hält, während diese im Oxamid verdoppelt ist.

Ich glaube annehmen zu können, dass das Kohlenoxyd die Stelle einer Säure im Harnstoff und Oxamid vertritt, und um es der Bequemlichkeit wegen mit einem den Sauerstoffsäuren entsprechenden Namen zu bezeichnen, wollen wir es kohlige Säure nennen, Harnstoff und Oxamid werden dann Carbonide des Urils und die Salze des Harnstoffs, Doppelsalze derselben Basis, analog dem Chlorkohlenstoffoxyd-Ammoniak.

Nach dieser Hypothese nehmen wir für die kohlige Säure die Formel des Kohlenoxyds = C O und für die Kohle die Gewichtszahl = 76,437. Die Formel und die Gewichtsmengen des Urils und seiner Verbindungen werden dann sein:

	Formel.	Gewicht.
Uril	$Ur = N_2 H_4$	201,995
Urilhydrat	$Ur + H_2 O$	314,475
Harnstoff Carbonid des Urils	$Ur + C O$	378,432
Harnstoffhydrat Carbonidhydrat des Urils	$Ur + C_0 + H_2 O$	490,912
Oxamid Bicarbonid des Urils	$Ur + 2 (C O)$	554,869
Lufttrocknes Uriloxalat	$Ur + H_2 O + 3(C_2 O_3) + 6(H_2 O)$	2123,016
Uriloxalat, verwittert	$Ur + H_2 O + 3(C_2 O_3) + 3(H_2 O)$	1785,577
Harnstoffoxalat Oxalat-Carbonidhydrat des Urils	$2 Ur H + 2(C O) + (C_2 + O_3 + H)$	1347,178

Harnstoffnitrat
Nitrat-Carbonid des Harnstoffs } 2 Ur + 2(C O)
+ $N_2 O_5$ 1433,900

Chlorid des Urils und Urins 6—8 Ur + Cl.

In der Hypothese, nach welcher ich vorstehende Tabelle eingerichtet habe, erklären sich die Verbindungen des Harnstoffs mit Salpetersäure und Hydratwasser ohne Mühe. Diese Formeln haben unter sich eine auffallende Aehnlichkeit, nur eine weicht sehr von den andern ab und das ist die, die der Chlor- oder der Chlorwasserstoffverbindung entspricht. Wir sehen hier 6—8 Atome Uril mit einem Atome Chlor sich verbinden, während in den andern 1 At. Säure für 1 At. Basis vorhanden ist.

Geben wir zu, dass das Uril eben so viel Neigung zur Bildung des Ammoniaks bei Gegenwart des Wassers und einer geringen Menge Säure hat, so erklärt sich daraus die Einwirkung des Harnstoffs und Oxamids auf Wasser; man begreift aber schwer, wie das Chlorür des Urins Monate lang bei Syrupsdicke der Luft ohne merkliche Ammoniaksalzbildung ausgesetzt werden könne.

Aber ich habe schon bemerkt, dass sich im Urin ein Körper finden müsse, der dem Uril das Kohlenoxyd darbietet, was nöthig ist, um unter Einfluss der Salpetersäure in Harnstoff umgewandelt zu werden. Indem ich diese beiden Beobachtungen anführe, wird es wahrscheinlich, dass dieser Körper eine, das Uril sättigende Säure ist. Wenn sich diese Vermuthung durch Erfahrungen bestätigt findet, so wird diess ein Beweis mehr sein für die Rolle der Säure, welche das Kohlenoxyd in den Verbindungen des Urils spielt.

Unorganische Chemie.

I.

Ueber den Molecülarzustand der zusammengesetzten Körper und Erklärung einer neuen Molecülartheorie, die als Leiterin zu Experimentaluntersuchungen über mehrere chemische Zusammensetzungen dienen kann,

von

J. Persoz.

(Annales de Chimie et de physique. Tome soixantième.)

Unter den Ideen, welche jetzt die Physiker und Chemiker beschäftigen, ist eine, welche alle die andern beherrscht, es ist die über die Atome, betrachtet vom Standpunct der Physik und Chemie. Diess begreift sich leicht, wenn man einestheils auf die zahlreichen Arbeiten, die über dieses Object angestellt sind, um die mathematischen Gesetze zu entschleiern, denen die Körper bei ihrer Berührung oder Verbindung unterworfen sind, sieht, und andern Theils, wenn man die innige Beziehung, welche unter einigen physischen Eigenthümlichkeiten der Körper und ihrer atomistischen Zusammensetzung besteht, betrachtet.

Diesen Betrachtungen fügen wir noch die ausgezeichneten Entdeckungen hinzu, zu welchen man durch die atomistische Theorie gelangt ist und wir werden uns nicht wundern, dass diese Gedanken die Chemiker und Physiker beschäftigen. Aber es darf uns nicht überraschen zu sehen, dass die Existenz der Atome, einmal angenommen, noch nicht als Grundgesetz dieser Theorie genug befestigt ist. Beobachten wir z. B., dass für Einige die Theorie der Volume nichts anderes ist, als die Theorie der Atome, die in den Zustand der Gasform versetzt sind; dass für Andere das Atom nichts wei-

ter ist, als eine wägbare Menge eines festen Körpers, bestimmt durch die Beziehung der Verbindungen, welche er mit der Menge eines Körpers hervorbringen kann, der als Einheit angenommen worden ist; dass für noch Andere endlich zugleich eine Theorie der Volume bestehe, wo die Körper im gasförmigen Zustande vorgestellt werden und ihr Atomengewicht ihrer Dichtigkeit entspricht. Endlich besteht eine Corpusculartheorie, die man von der Volumentheorie unterscheidet, wo die Körper im festen Zustande vorgestellt werden.

Es scheint schwer, die Grundsätze dieser Unterscheidung und nicht weniger schwer, die Vorzüglichkeit der einen oder andern Theorie nach dem jetzigen Stande der Dinge zu bestimmen. Berzelius stellte diese Eintheilung auf und drückt sich über die Theorie der Volume folgender Maassen aus, indem er von der Proportionstheorie spricht: „Ich habe sie die Theorie der Volume genannt, um sie von der Corpusculartheorie zu unterscheiden, wo die Körper im Zustande fester Atome dargestellt sind". An einer andern Stelle sagt er: „es scheint allerdings auf den ersten Anblick, dass die Volumentheorie leichter durch Thatsachen zu prüfen sei; sie sind indessen so selten, dass man von einer sehr kleinen Anzahl auf die andere zu schliessen, gezwungen ist.

Indessen vorher schon, S. 9 desselben Bandes sagt Berzelius, nachdem er die Abhandlung von Gay-Lussac über die Gasverbindungen angeführt hatte:

„Wenn man den Namen Atom für den Namen Volumen substituirt und wenn man sich die Körper aus dem festen Zustand in den gasförmigen verwandelt denkt, so findet man in der Entdeckung von Gay-Lussac eine der unmittelbarsten Proben zu Gunsten der Hypothese von Dalton.

Es gehört nicht hierher, mich über diese streitigen Puncte jetzt auszusprechen, und ich werde mir nichts weiter erlauben, als noch einmal die Geschichte und die Fortschritte der atomistischen Theorie zu zeichnen, weil der Gelehrte, welcher der Schöpfer dieser Theorie ist, bald eine Abhandlung über diese Materie herausgeben wird, in welcher alle neuen Entdeckungen verzeichnet und beleuchtet sind. Ich beschränke mich allein darauf, die atomistische Theorie in ihren Grundgesetzen zu prüfen und ich werde durch eine gewissenhafte Untersuchung

sehen, ob dieselbe nicht in ihren Principien anzugreifen ist, wenn man sie mit den zu Grunde liegenden Eigenschaften der Körper in Vergleich stellt, und, ob es nicht möglich ist, eine mögliche Annäherung festzustellen, um die atomistische Theorie einzuschränken.

Diese Arbeit wird in 2 Theile getheilt sein; im ersten lasse ich eine Musterung über die wesentlichen Puncte der atomistischen Theorie ergehen, indem ich die Einwürfe, die man dagegen machen könnte, fortlasse; im zweiten Theile werde ich die einfachen Verwandtschaften zu zeigen suchen, welche unter allen Körpern bestehen, in den Verbindungen nämlich, die sie hervorzubringen im Stande sind. Hiernach werde ich eine Theorie aufzustellen versuchen, die die Allgemeinheit der Thatsache besser erklärt.

Atomistische Theorie. Es ist unbestreitbar, dass die Körper sich in einem bestimmten wägbaren Verhältnisse vereinigen. Die Zahlen drücken diese Verhältnisse; welche zwischen den Mengen zweier Körper, die sich verbinden, bestehen, aus und die relativen Gewichtsmengen der Atome werden auf den festen Zustand derselben übertragen, während man, im gasförmigen Zustand betrachtet, diese Gewichtsmengen durch eine ganze Zahl verdoppeln oder theilen kann.

Die Erfahrungen von Dulong und Petit über die specifische Wärme der Körper haben den Zahlen, die diess relative Gewicht der festen Atome ausdrücken, vielen Werth gegeben. Unterdessen hat Avogadro durch Erfahrungen beobachtet, dass das Gesetz von Dulong und Petit über die spec. Wärme der Körper auf alle die Fälle angewandt werden kann, wo der Coëfficient 0,375 durch 2 getheilt werden muss, mithin gleich ist 0,1875 und dass alsdann die Zahlen, die das Atomengewicht ausdrücken, die kleinere Hälfte der allgemein angenommenen sein werden.

Multiple Verbindungen. Ein anderer wesentlicher Punct der atomistischen Theorie ist der, dass, wenn sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen verbinden, die Zahl, welche die Menge des einen von beiden bezeichnete, beständig in allen seinen Verbindungen dieselbe sein wird, und dass im Gegentheil die Zahl, welche des andern Körpers Gewichtsmenge bezeichnet, stets ein Vielfaches von der ganzen Menge des Körpers

sein wird, der sich in der erstern Verbindung befindet. Mit einem Worte, wenn zwei Körper A und B sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so können diese Verbindungen dargestellt werden durch: $A + B$, $A + B_2$, $A + B_3$ u.s.w.

Indem Berzelius die Resultate verglich, die er durch die Analyse aller Verbindungen erhalten hatte, wurde er dahin geführt, anzunehmen, dass die Verbindungen aller Körper sich auf die zwei Reihen der Oxydationsstufen des Schwefels und des Stickstoffs zurückführen lassen. Diess sind folgende: Reihe des Stickstoffs:

R_2 = Stickstoff + O = Sauerstoff
R + O
R_2 + O_3
R_2 + O_5
R_2 + O_7.

Reihe des Schwefels:

R = Schwefel + O = Sauerstoff
R + O_2
R + O_3.

Nichts desto weniger fügt er hinzu, dass nur diese beiden Reihen der Oxydation als bewiesen in der Natur vorhanden seien, und er betrachtet selbst als wahrscheinlich, dass die Glieder, welche in der Reihe des Schwefels fehlen, um sie der des Stickstoffs gleich zu machen, noch in der Folge entdeckt werden würden. Ist dieser Grundsatz der vielfachen Verbindungen das Schutzdach für alle Einwürfe und wird er der Prüfung widerstehen, welche wir mit Schlussfolgen gegen denselben richten werden? Diess ist es nun, was wir sehen wollen.

So lange aber diess Gesetz sich nicht anders anwenden lässt, als zur Bestätigung, dass 100 Grammen Schwefel sich mit 50 Gr., 100 mit 125 Gr. und 150 Gr. Sauerstoff verbinden, um alle die Verbindungen des Schwefels mit diesem Körper hervorzubringen, ist diess Princip eben das Schutzdach für alle Einwürfe, und wollte man sie machen, so würden die analytischen Arbeiten der Leute, die ihre Bestrebungen für die Fortschritte der Wissenschaft verwendet haben, in Streit gerathen; aber weil es dazu dienen muss, um die Anordnung der Elementaratome, nach der sie sich verbinden, auszudrücken, scheint uns die Annahme der vielfachen Verbindungen unzulässig, da

sie unzureichend für die Erklärung der physischen und chemischen Eigenthümlichkeiten der Körper ist, und wir es verderblich für die Wissenschaft finden, dass man diese Beschränkungen einer Wissenschaft wie die Chemie ist, gesetzt hat, die keine Grenzen haben kann und muss, und wodurch zugleich eine strenge Unterscheidung der unorganischen Materie von der organischen Ursprungs gemacht wird.

Wenn wir fortfahren, die Verbindungen des Schwefels als eine Vereinigung darzustellen von:

1	At.	Schwefel	+ 1	At.	Sauerstoff
1	-	-	+ 2	-	-
2	-	-	+ 5	-	-
1	-	-	+ 3	-	-

so frage ich, wie kann man die Veränderungen vorhersehen, die diese Verbindungen unter gegebenen äussern Verhältnissen erfahren werden, und wie wird es möglich sein, die Verschiedenheit zu erklären, die man in der Sättigungscapacität der Unterschwefelsäure beobachtet, da diese Säure, mit derselben Schwefelmenge doch kaum die Hälfte der Basis zu sättigen im Stande ist, wie die andern Säuren des Schwefels. Die Sättigungscapacität der Körper ist unter den chemischen Eigenthümlichkeiten eine der wesentlichsten.

Berzelius sagt S. 25 seines Werkes über die Proportionen, dass die Entdeckung des Isomorphismus eine der schönsten und folgenreichsten Entdeckungen der neuern Chemie sei.

Die zahlreichen Beobachtungen von Mitscherlich streben danach, folgendes Gesetz allgemein zu machen:

„Dass dieselbe Anzahl der Atome, nach derselben Art vereinigt, dieselbe Krystallform erzeugen, welches auch der Unterschied der Elemente sei.“

Wir nehmen folgendes Beispiel;

(P+2½O, As+2½O), (Cr+3O, S+3O), (2Al+3O, 2Cr+3O).

Die Phosphor- und Arseniksäure sind isomorph, weil sie dieselbe Zusammensetzung haben, und aus derselben Ursache wird Chromsäure und Schwefelsäure isomorph sein, wie auch Chromoxyd mit Alaunerde. Aber, gesetzt auch dieses, wie kann man die Ursache erklären, nach welcher die Körper, die eine verschiedene Zusammensetzung haben, doch auf gleiche Weise krystallisiren, und wie im Gegentheil, dass Körper, die

eine gleiche Zusammensetzung haben, doch unter zwei verschiedenen Formen krystallisiren.

Gewiss besteht doch keine Analogie in der Zusammensezzung des Arragonits und des schwefelsauren Baryts, denn während das erstere Salz für seine Zusammensetzung die Formel $CO + CO_2$ hat, besteht das letztere aus $BaO + SO_3$, und dennoch haben beide gleiche Gestalten. Die beiden Basen haben dieselbe Zusammensetzung, sie müssen also isomorph sein, aber die Säuren können es nicht sein, weil ihre Zusammensetzung verschieden ist; wenn sie es sind, da ihre Zusammensetzung es doch nicht anzeigt, so ist die Theorie unzureichend, da sie diese Anomalie nicht erklären kann.

Wenn man salpetersaures Bleioxyd krystallisiren lässt ($N_2O_5 + PbO$) bei Gegenwart des salpetrigsauren Bleioxyds ($N_2O_3 + PbO$), so wird die Form des erstern nicht verändert; also sind beide Salze isomorph, obwohl sie eine verschiedene Zusammensetzung haben. Kann man die Analogie der Form des Borax $B_3 + O_8 + NaO + 10(H_2O)$ und des kohlensauren Natrons $CO_2 + NaO + 10(H_2O)$ verkennen; ferner des oktaëdrischen Borax $Bo_6O_2 + NaO + 5(H_2O)$ und des oktaëdrischen Natroncarbonats $CO_2 + NaO + 5(H_2O)$, während wir doch hier, wie bei den frühern Beispielen, noch einen Unterschied in der Zusammensetzung haben. Diese Fälle des Isomorphismus sind zahlreich und ich glaube, dass es in der Natur viele Salze giebt, die mit andern gleich krystallisiren, ohne dass sich ihre Zusammensetzung vergleichen liesse. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn es uns möglich wäre, alle Salze wasserlos und krystallisirt zu erhalten, wir dadurch noch viel mehr Annäherungen finden würden, als durch ihre Form; aber sie können nicht so bestehen, wenn das Wasser in ihnen ein, sie bildender Bestandtheil ist; werden seine Mengen verändert, so findet man die Form des Salzes bedeutend verändert.

Ich habe angeführt, dass die Grundsätze der multiplen Verbindungen, angewandt, wie man es thut, der Wissenschaft nützlich waren, aber dass sie derselben Grenzen zu setzen schienen. Indem man also alle Körper, die sich vereinigen, als eine Art der Verbindung betrachtet, entsprechend der einen oder andern Reihe der angezeigten Oxydationsstufen, so stellt sich heraus, dass man seinen Blick begrenzt, indem man einen Kreis

zieht, über den hinaus man nichts mehr sehen kann; noch weniger wird man neue Elementarkörper entdecken, oder Zusammensetzungen, die anders zusammengesetzt sind als die, welche wir kennen.

Gewiss, bis zu diesem Zeitpuncte waren diese Grundsätze gut und nützlich, um mit Vortheil die Verbindungen mehrerer Körper berechnen zu können, deren Bestehen man nicht voraus gesehen hatte.

Während dass wir eine grosse Anzahl von Elementen zur Bildung unorganischer Stoffe zusammenfliessen sehen, finden wir von den constituirenden Stoffen der zahllosen Producte des organischen Reichs nichts, als zwei, drei oder vier Körper, welche in verschiedenen oder in denselben Verhältnissen vereinigt, aber verschieden verbunden, alle die Körper dieser Ordnung bilden, welche wir kennen.

Ist es möglich, alle diese letztern Verbindungen unter die Fälle der multiplen Verbindungen einzureihen, durch Anwendung des bereits erklärten Gesetzes? Ich glaube es nicht. Oder, wenn das Princip der multiplen Verbindungen, gesetzt es wäre wahr, auf die organischen Verbindungen, wie auf die unorganischen angewandt ist, angewandt würde? Kann es aber hierauf nicht angewandt werden, so ist es falsch oder, wenn es endlich auch für die unorganischen Verbindungen wahr ist, so folgt daraus, dass die organischen Producte andern Gesetzen unterworfen sind, und das der Stoff, der sie bildet, nicht durch dieselben Kräfte beherrscht wird.

Betrachten wir die organischen Körper, so können wir nicht anstehen, eine Verschiedenheit in den sie beherrschenden Kräften, und denen in den chemischen Verbindungen vorwaltenden, anzunehmen. Aber wenn wir die organischen Verbindungen, der Einwirkung der Organisation entzogen, betrachten, so finden wir nichts mehr als einen zusammengesetzten Stoff, zusammengehalten durch die nämliche Kraft, wie die, welche die andern Körper vereinigt; man darf sie nur unter dieselben Verhältnisse bringen, die man der Bildung dieser Verbindungen und der schwachen, aber zahlreichen in Thätigkeit gesetzten Kräfte hat voraufgehen lassen, welche letztere, wie ich glaube, die Darstellung so mannigfaltiger Producte begünstigt haben, ohne dass man mehr als 3 oder 4 Körper in Anwendung gebracht hätte.

Die organischen Säuren, haben sie nicht, wie die unorganischen, eine gut entwickelte Sättigungscapacität, bilden sie nicht auch sehr bestimmte Salze, die denselben Gesetzen unterworfen sind, wie die, welche wir bei den unorganischen Salzen beobachten, gilt nicht dasselbe für die salzfähigen Basen?

Nach diesen Thatsachen scheint es uns unmöglich, die Analogie zu verkennen, welche unter allen diesen Gebilden besteht, obwohl es den Schein hat, als hätten die Verbindungen organischen Ursprungs eine mehr zusammengesetzte Bildung.

Ein anderes Grundgesetz der atomistischen Theorie, nicht weniger angreifbar als das vorhergehende, ist das folgende: wenn irgend eine binäre Verbindung einer gewissen Ordnung, sich mit einem andern Körper verbindet, so muss dieser letztere eine binäre Verbindung derselben Ordnung des ersteren sein; man hat sehr oft bemerkt, dass, wenn dasselbe elektronegative Element beiden Verbindungen gemein ist, die Menge desselben bei dem einen stets ein Multiplum von dem ist, was sich in dem andern findet.

Dieses Grundgesetz wird schon allein durch die einzige Thatsache umgestossen, dass wir eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff haben, das Cyanogen, welches sich in seinen Verbindungen wie ein einfacher Körper verhält, weil es sich mit Metalloiden und Metallen verbindet. Viele andere Körper befinden sich in dieser Lage.

Das Schwefelgas verbindet sich gerade zu mit gewissen Metallen, und die Verbindungen, die daraus hervorgehen, können sich wieder unter sich verbinden, wie es die entsprechenden Cyanüren thun. Jetzt haben wir auch nicht einen Grund, um das Dasein der analogen Verbindungen nicht zuzulassen; ich sage im Gegentheil, dass wir Beweggründe haben, sie in den andern vorauszusetzen, dass es nur der Erfahrungen bedarf, um ihr Dasein in beiden Reihen zu bestätigen, und dass man den innigsten Zusammenhang zwischen organischen und unorganischen Körpern suchen müsse.

Das Gesetz der Aequivalente.

Wenn ein Elementarkörper A, als Einheit genommen, sich allmählig mit verschiedenen Elementarkörpern B, C, D, E u. s. w. verbindet, nach der Art der Bildung der ersten möglichen Verbindun-

gen, so findet man, dass für A bei gleicher Menge, eine gleiche Menge der andern Körper b, c, d, e u. s. w. repräsentirt werden, denn nur dass diess unter sich proportionale Zahlen von A sind, das heisst, um eine Verbindung C, D zu bilden, bedarf es der Mengen c, d. Da wir nun die einfachen Körper untersuchen, so haben wir nur noch die Bemerkung über diess Gesetz zu machen, dass unter den Zahlen, die das Mischungsgewicht der gasförmigen Körper ausdrücken, Zahlen sind, welche verschiedenen Volumen entsprechen. Aber da wir den Zusammenhang studiren, der unter den binären Körpern der ersten Ordnung, vereinigt nach der Art der Salzbildung, besteht, so finden wir, dass die Verhältnisszahlen der Säure und der Base der Menge Sauerstoff entsprechen, welche unter einander in Verbindung sind, und dass der Sauerstoff in den salzfähigen Basen beständig zu sein scheint, während doch die Mengen in den Säuren wechseln.

Die folgenden Beispiele kommen uns bei dieser Beobachtung zu Hülfe:

Basen.		Säuren.		Namen der Salze.
K O	+	S O_3	=	Schwefelsaures Kali
K O	+	S_2 O_5	=	Unterschwefelsaures Kali
Ca O	+	N_2 O_5	=	Salpetersaure Kalkerde
Cu O	+	P $O_2\frac{1}{2}$	=	Phosphorsaures Kupferoxyd
Hg O	+	N_2 O_5	=	Salpetersaures Quecksilberoxyd
Hg_2O	+	N_2 O_5	=	Salpeters. Quecksilberoxydul
Ba O	+	S O_3	=	Schwefelsaurer Baryt
Ca O	+	C O_2	=	Kohlensaurer Kalk
Fe O	+	C_2 O_3	=	Oxalsaures Eisenoxydul
MnO	+	Cl_2 O_5	=	Chlorsaures Manganoxydul
K O	+	Cl_2 O_7	=	Ueberchlorsaures Kali
Ni O	+	P_2 O_5	=	Zweifach phosphorsaures Nikeloxyd
Ur O	+	S O_3	=	Schwefelsaures Uranoxydul.

Hiernach können wir fragen, weshalb die Sättigungscapacität eines Körpers in gewissen Verbindungen vermindert ist, da die Säuren, die eine so verschiedene Zusammensetzung haben, sich doch wechseln können, und endlich wovon denn eigentlich die Sättigungscapacität der Säuren und Basen abhänge? Man könnte auf den letzten Theil der Frage, die man auf die

salzfähigen Basen bezogen hat, antworten, dass es genüge, einen Blick auf die Verbindung der Oxyde in der oben angeführten Reihe zu werfen, um über der Gleichheit *der* Sauerstoffmenge betroffen zu werden, welche sich in allen diesen Verbindungen findet. Man sieht auch, dass das Metall, welches zu ein oder zwei Atomen darin enthalten ist, in einer, zur Sättigung einer gegebenen Säuremenge nöthigen Menge des Oxyds, stets der Sauerstoffmenge, welche es einschliesst, proportional sein wird. Folglich kann man annehmen, dass in allen Basen ohne Ausnahme, die Sättigungscapacität der Sauerstoffmenge oder dem elektronegativen Elemente, welches sie enthalten, entspreche.

Wenn es uns nun auch leicht gewesen ist, das Sättigungsvermögen der Basen zu erklären, würde es für die Säuren auch so sein? — Welche Sicherheit finden wir dafür in der atomistischen Theorie, die, wie zu begreifen ist, uns entdecken könnte, warum die Säuren, gebildet durch dieselben oder durch verschiedene Radicale, eine Sättigungscapacität haben, die nicht mehr im Zusammenhange mit dem Volumen des Radicals steht, aus dem sie bestehen und mit der Zahl der Sauerstoffatome, welche sie einschliessen? Wenn es uns erklärt ist, dass die Sättigungscapacität der Basen durch *die* Zahl der elektronegativen Elemente bestimmt ist, welche sie enthalten, so scheint es uns einleuchtend, dass dasselbe Element auch die Capacität der Säuren bestimmen muss; diess ist es, was wir gegen alle Einwürfe schützen zu können hoffen.

Beim gegenwärtigen Stande der Dinge glaube ich nicht, dass es zu erklären möglich sein wird, warum die durch ihre Zusammensetzung verschiedenen Säuren sich dennoch gegenseitig ersetzen können; denn wollten wir selbst das Gesetz auf die Verbindung der Salze, gebildet durch dieselbe Säure und aus verschiedenen Basen, anwenden, so würde diess unserer Meinung nach dennoch nicht die Schwierigkeit aufheben, weil stets immer übrig wäre, diese Thatsachen mit den Gesetzen des Isomorphismus zu vereinigen, welches eine so wichtige molecülare Eigenthümlichkeit ist, dass die atomistische Theorie darin einen grossen Stützpunct gefunden hat, da man unter vielen Umständen sich desselben zur Berichtigung des Atomengewichts mehrerer Körper hat bedienen können. Aber wir ha-

ben schon Gelegenheit gehabt, davon früher zu bemerken, dass die atomistische Theorie eine grosse Anzahl von Anomalien heilige.

Wenn nach einer Vereinigung der chemischen Eigenthümlichkeiten es uns möglich gewesen ist, die analogen Körper durch ihre Kennzeichen zu vereinigen, wie erklären wir es uns nun, warum, da man mit einem gewissen Körper eine Reihe von Verbindungen erhalten hat, man nie mit einem ihm analogen Körper, dieselbe Reihe von entsprechenden Verbindungen erhalten wird? — Woher kommt es z. B.: dass man niemals ein Arsenikchlorid hat erhalten können, das dem Phosphorchloride entspräche? Arsenik und Phosphor haben aber die grösste Analogie. Warum erhält man, wenn man Chlor mit Schwefel verbindet, nur Schwefelchlorür und niemals die Verbindung des Schwefels mit dem Chlor, welche der Schwefelsäure entspricht? Wie kommt es endlich, dass man niemals eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Schwefel erhält, wiewohl dieser letztere sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbindet?

Um diese Untersuchung über die atomistische Theorie zu beenden, könnte ich noch die Frage über die isomerischen Erscheinungen der Körper aufwerfen, aber dieser Gegenstand wird besser in den zweiten Theil dieser Arbeit verlegt, weil eben diese Erscheinungen die natürlichste Erklärung in den von uns aufgestellten Grundsätzen finden.

Zweiter Theil.

Betrachtungen über die Eigenschaften der Körper und Erklärung der Molecülartheorie.

Da wir die Haupteinwürfe, die man der atomistischen Theorie machen kann, einer Prüfung unterworfen haben, so wollen wir eine darzustellen suchen, welche mehr in der Gesammtheit die Thatsachen umfasst, nachdem wir uns die physischen und chemischen Eigenschaften der Körper vergegenwärtigt haben, weil bei ihrer Vergleichung sich einige Annäherungen ergeben werden, die unbemerkt geblieben sind.

Physische Eigenschaften. Ampère, Dulong, Petit und Mitscherlich, haben alle den grossen Nutzen gezeigt, den

die Chemie aus gewissen physischen Eigenschaften wohlgeordneter Körper gezogen hat.

Die Untersuchungen von Ampère sind vor allen Dingen geeignet, unsere Ueberraschung zu erregen, ich sage, selbst unsere Bewunderung, wenn man sich in den Zeitpunct zurückversetzt, in dem er sein System der Classification der Körper feststellte; ein System, auf die physischen Eigenschaften der Körper gegründet, aber auf so wichtige, dass er zwölf Jahre vorher den noch unbekannten Metallen die Stelle anwies, welche sie einnehmen müssten, und ihre Haupteigenschaften bestimmte.

Das physische Verhalten gewisser zusammengesetzter Körper, ihre Farbe, sind nach unserer Ansicht von grosser Wichtigkeit, zahlreiche Vergleichungen haben uns gezeigt, dass die Flüchtigkeit der Chloride mit einfachem oder zusammengesetztem Radicale, mit dem Vermögen, welches dieselben Radicale besitzen, verbunden ist, nämlich Säuren zu bilden, sobald sie sich in der Verbindung mit Sauerstoff oder mit andern elektronegativen Körpern befinden. Diese Bemerkung, der sich bis jetzt noch kein Einwurf entgegen gestellt hat, hat uns mehr als ein Mal gedient, und wird uns in ihrer Anwendung bei der Entdeckung neuer Körper nützlich werden, denn es wird genügen, mit dem Körper ein Chlorür, mittelst einer der uns bekannten Methoden zu bilden, und zu untersuchen, ob er unter dem Siedepuncte des Quecksilbers flüchtig ist, um nämlich daraus schliessen zu können, dass dasselbe Radical mit dem Sauerstoff eine Sauerstoffsäure geben werde, und dass man dreist die Verbindungen dieser Säure mit salzfähigen Basen untersuchen kann.

Um die Genauigkeit dieser Thatsache zu prüfen, genügt es, folgende Tabelle zu untersuchen:

Schwefelchlorür
Selenchlorür
Bromchlorid
Jodchlorid
Stickstoffchlorür
Chlorwasserstoff
Chlorkohlenstoff
Kieselchlorid
Chlorbor
Chromchlorid
Antimonchlorid
Osmiumchlorid
Manganchlorid
Vanadinchlorid
Wolframchlorid
Titanchlorid
Zinnchlorid

} Alle diese Verbindungen sind unter dem Siedepuncte des Quecksilbers flüchtig, und alle Radicale geben in Verbindung mit Sauerstoff mächtige Säuren.

Die organische Chemie bietet nicht weniger überraschende Beispiele dieser Art dar.

Man kann zugleich Bemerkungen über die Farben der Oxyde machen, die nicht weniger ohne Interesse sind; so dass man von der Farbe des Oxyduls auf die des Oxyds schliessen kann und umgekehrt.

Wenn die höchste Oxydationsstufe weiss oder von heller Farbe ist, so wird die untere Stufe blau oder von dunkler Farbe sein und umgekehrt.

Diese Beobachtungen zeigen den Zusammenhang, der zwischen der Zusammensetzung und den physischen Eigenschaften der Körper besteht.

Chemische Eigenschaften. Unter den chemischen Eigenschaften sind die Zusammensetzung und die Sättigungscapacität die wichtigsten.

Zusammensetzung. Vergleichen wir die Zusammensetzung aller zusammengesetzten binären Körper erster Ordnung in der Absicht, um eine Beziehung zwischen dieser Zusammensetzung und dem basischen oder sauren Verhalten zu finden, oder in Bezug auf das Unvermögen derselben, weder die Rolle einer Säure noch die einer Base zu spielen, so finden wir für die Sauerstoffverbindungen, dass alle die, welche ungleiche Zahlen

der Sauerstoffmengen darbieten, entweder salzfähige Basen oder Säuren sind, und im Gegentheil, dass, mit 2 oder 3 Ausnahmen, alle die Verbindungen, welche 2 oder 4 Volumen Sauerstoff enthalten, niemals die Eigenschaften von Säuren oder Basen zeigen, und wir finden, dass man nur nöthig hat, in die neue Zusammensetzung einzugehen, um alle möglichen Verbindungen zu bilden.

Die folgende Tabelle wird die Wahrheit bestätigen:

Schwefelsäure	$= S\ O_3$
Selensäure	$= Se\ O_3$
Tellursäure	$= Te\ O_3$
Chromsäure	$= Cr\ O_3$
Molybdänsäure	$= Mo\ O_3$
Mangansäure	$= Mn\ O_3$
Salpetrige Säure	$= N_2\ O_3$
Salpetersäure	$= N_2\ O_5$
Chlorsäure	$= Cl_2\ O_5$
Chlorige Säure	$= Cl_2\ O_3$
Ueberchlorsäure	$= Cl_2\ O_7$
Jodsäure	$= J_2\ O_5$
Bromsäure	$= Br_2\ O_5$
Phosphorsäure	$= P_2\ O_5$
Arsenicksäure	$= As_2\ O_5$
Arsenige Säure	$= As_2\ O_3$.

Alle die Oxyde, die die Rolle salzfähiger Basen spielen $=$ $R + O.\ R_2 + 3O.$

In den folgenden Beispielen wird der Sauerstoff durch eine gleiche Zahl vorgestellt:

Stickstoffoxyd	$= N_2\ O_2$
Chloroxyd	$= Cl_2\ O_4$
Kohlenoxyd	$= C_2\ O_2$
Wolframoxyd	$= W\ O_2$
Molybdänoxyd	$= Mo\ O_2$
Manganhyperoxyd	$= Mn\ O_2$
Bleihyperoxyd	$= Pb\ O_2$
Chromoxyd	$= Cr\ O_2$.

Es ist ohne Zweifel eine Ursache da, warum sich die Elementaratome mit Sauerstoff in einem gewissen Verhältnisse verbinden, um nämlich die Verbindungen hervorzubringen, wel-

che, wenn sie eine ungleiche Zahl von Sauerstoffatomen enthalten, durch ihre Vereinigung eine Verbindung zweiter Ordnung bilden können, nämlich die Salze. Wir finden diese Ursache, wenn wir den Molecülarzustand dieser Verbindungen aufdecken können.

Sättigungscapacität. Die Sättigungscapacität eines Körpers ist unveränderlich, oder kann sie Veränderungen dulden, die von der Rolle abhängig ist, welche ein Körper in einer Verbindung spielt? Indem wir das Gesetz der multiplen Verbindungen untersuchten, so hatten wir schon Gelegenheit zu bemerken, dass in den Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff ein Atom des Schwefels und 2 At. Sauerstoff in der Unterschwefelsäure verschwunden sind, ohne dass wir bis jetzt die Ursache hätten ergründen können. Ein Aehnliches finden wir in den Verbindungen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, weil ein Atom Kohlenstoff und ein Atom Sauerstoff in der Oxalsäure verschwinden.

Indem Körper eine Verbindung mit andern eingehen, finden wir, dass die Sättigungscapacität einer gewissen Anzahl unter ihnen wechselt, je nachdem in einer Verbindung sie ihre Verrichtung mit + El oder — El vollziehen, und dass selbst der Gehalt wechseln wird, je nachdem ein Körper in Verbindung mit andern mehr oder weniger elektronegativen Körpern gekommen ist. Bei der Verbindung der Metalloide mit Wasserstoff oder Sauerstoff kann man diese Beobachtung bewährt finden. Wir vergegenwärtigen uns diese Verbindungen, um die Körper nach ihren Analogien ordnen zu können.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur werden neben einander gestellt werden, weil in einem Volumen die Sättigungscapacität ihrer Verbindungen mit Wasserstoff repräsentirt wird Es findet sich dieselbe Anzahl der Elementaratome in ihnen, wenn sie zwei Verbindungen mit Wasserstoff erzeugen, wie es der Sauerstoff thut. Eine dieser Verbindungen entspricht dem oxygenirten Wasser durch seine Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften.

Der Sauerstoff ist als Einheit angenommen, das Volumen stellt die Sättigungscapacität dar, wie folgt:

Erste Reihe.

Wasser	= 2 Vol.	H	1 Vol.	O	
Schwefelwasserstoff	= 2 -	H	1 -	S	
Selenwasserstoff	= 2 -	H	1 -	Se	
Tellurwasserstoff	= 2 -	H	1 -	Te	
Oxygenirtes Wasser	= 2	H	2	O	
Bisulphurat des Wasserstoffs	= 2	H	2	S.	

Diese Körper gleichen sich in ihren Eigenschaften und man kann versichert sein, dass dieselben Verbindungen des Selens und Tellurs da sind, wenn sie nur erst entdeckt sein werden.

Die Analogie dieser Körper findet sich in allen ihren binären Verbindungen, sei es mit Metalloiden, sei es mit Metallen.

Zweite Reihe.

Fluor, Chlor, Brom, Jod, Cyan.

Das Volumen stellt die Sättigungscapacität dar von:

Fluorwasserstoffs.	= 4 Vol.	= 2 Vol.	Wasserstoff	= 2 Vol.	Fluor
Chlorwasserstoffs.	= 4 -	= 2 -	-	= 2 -	Chlor
Bromwasserstoffs.	= 4 -	= 2 -	-	= 2 -	Brom
Jodwasserstoffs.	= 4 -	= 2 -	-	= 2 -	Jod
Cyanwasserstoffs.	= 4 -	= 2 -	-	= 2 -	Cyan.

Die vier ersten haben eine Analogie, die sich in allen ihren möglichen Verbindungen manifestirt. In Verbindung mit Sauerstoff erzeugen diese Körper Säuren, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften haben, welche sich im Folgenden darstellen:

$Cl_2 O_3$	$Cl_2 O_5$	$Cl_2 O_7$ von Chlor
$J_2 O_3$	$J_2 O_5$	$J_2 O_7$ von Jod
Unbekannt	$Br_2 O_5$	Unbekannt von Brom.

Mit Arsenik und Phosphor bringen sie entsprechende Verbindungen hervor. Das Cyan zeigt Analogien mit Chlor, Fluor, Brom und Jod, in seinen Verbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen betrachtet; aber es weicht in seinen Verbindungen mit Sauerstoff ab *), denn seine Verbindungen mit demselben entsprechen denen der vier andern Körper nicht.

*) Balard will eine Säure des Chlors mit Sauerstoff entdeckt haben = $Cl_2 O$, die der cyanigten Säure entspräche.

Dritte Reihe.

Arsenik, Phosphor und Stickstoff:

Das Volumen stellt die Sättigungscapacität dar von:

Arsenikwasserstoff = 4 Vol. = 2 Vol. As + 6 Vol. H
Phosphorwasserstoff = 4 - = 2 - P + 6 - H
Ammoniak = 4 - = 2 - N + 6 - H.

Ungeachtet dieser Analogie der Verbindung, kann sich diese Gruppe nicht halten, wenn man sie der Vergleichung mit andern unterwirft. Ammoniak z. B. ist eine mächtige salzfähige Base, welche man mit allen Säuren verbinden kann; von den beiden andern Verbindungen kann nur höchstens das Phosphorwasserstoffgas mit einer Wasserstoffsäure verbunden werden; aber diess unterscheidet nicht allein den Stickstoff vom Phosphor und Arsenik. In Verbindung mit Sauerstoff finden wir sie in den folgenden Zusammensetzungen:

$P_2 + O_5$, $As_2 + O_5$, $P_2 + O_3$, $As_2 + O_3$ } sättigen eine Menge Basis, dargestellt durch 2R + 2O.

$N_2 + O_5$, $N_2 + O_3$ } sättigen nur eine Menge Basis, ausgedrückt durch R + O.

In den Säuren des Stickstoffs zeigt sich folglich 1 Atom des Radicals und 1½ oder 2½ Atome Sauerstoff, was die Sättigungscapacität betrifft, als reiner Verlust.

Vierte Reihe.

Kohle, Bor und Kiesel.

Von diesen drei Metalloiden kennt man nur die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, die anderen hat man noch nicht erhalten.

Das Volumen stellt die Sättigungscapacität dar von:

Kohlenwasserstoff = 4 Vol. 8 H 2 C
Doppelkohlenwasserstoff = 4 - 8 H 4 C.

Diese Verbindungen entsprechen nicht einer durch Wasserstoff mit den Metalloiden gebildeten Verbindung. Einiger Eigenschaften wegen kann man den Kohlenstoff dem Bor und Kiesel zur Seite stellen, aber durch die andern strebt er darnach, sich davon zu entfernen; über diese Frage können wir noch nicht gewiss werden, weil wir noch nicht Bor und Kieselverbindungen mit Wasserstoff erhalten haben. Andern Theils sind auch die Oxydationsstufen des Bors und Kiesels zu wenig

bekannt, und kennen wir bis jetzt nur die Borsäure und Kieselsäure, ja es ist noch sehr zweifelhaft, ob andere Verbindungen als die genannten bestehen.

Die Reihe der Kohlenoxyde ist: C + O

O_2 C_3

C + O_2.

Indem wir die Körper geordnet haben, so ergeben sich folgende Vergleichungen:

1) Dass die Sättigungscapacität des Wasserstoffs in den beiden ersten Reihen nicht verändert ist, obwohl sie es in den beiden letztern ist.

2) Dass das Sättigungsvermögen des Phosphors, des Arseniks und der Kohle nach Maassgabe wechselt, wie diese Körper als elektronegatives oder positives Element walten. Wir sehen in den Phosphor-, Arsenik- und Kohlensäure, wo diese Radicale positiv sind, 1 Vol. eines jeden von diesen einem Vol. Sauerstoff gleich sein; anstatt dass man in den Verbindungen mit Wasserstoff, wo sie die Rolle eines elektronegativen Körpers spielen, den Phosphor und Arsenik die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verlieren und ihr Volumen verdoppelt sieht. Die Kohle verliert die Hälfte oder ein Viertel ihrer Sättigungscapacität, und ihr Volumen wird verdoppelt oder vervierfacht.

3) Endlich dass in den binären Verbindungen, gebildet durch die Körper der ersten Reihe, wo sie die Rolle eines elektronegativen Elementes spielen, man sie nicht in der Absicht durch andere Körper ersetzen kann, um entsprechende Verbindungen zu erzeugen, als dass man ihr Volumen durch einen gewissen Factor vervielfältigt.

Wir wollen jetzt in einigen Verhältnissen die Körper sich gegenseitig austauschen sehen, wenn man sie verbindet, um binäre Verbindungen erster Ordnung zu erhalten. Wir wollen untersuchen, in welchem Verhältnisse sie ihre Verbindungen zweiter Ordnung bilden.

2 Vol. H_2 S verbinden sich mit N_2 H_6 = 4 Vol.
2 - H_2 Se - - - N_2 H_6 = 4 -
2 - H_2 Te - - - N_2 H_6 = 4 -
2 - H_2 O - - - C_4 H_8 = 4 -
2 - H_2 S - - - C_4 H_8 = 4 -
4 - H_2 Cl_2 - - - N_2 H_6 = 4 -
4 - H_2 Fl_2 - - - N_2 H_6 = 4 -

4 - H_2 Br_2 verbinden sich mit N_2 H_6 = 4 -
4 - H_2 J_2 - - - N_2 H_6 = 4 -
4 - H_2 Cy_2 - - - N_2 H_6 = 4 -
4 - H_2 Cl_2 - - - C_4 H_8 = 4 -
4 - H_2 Br_2 - - - C_4 H_8 = 4 -
4 - H_2 J_2 - - - C_4 H_8 = 4 -

Diese Tafel zeigt uns nicht allein, wie die gasförmigen Verbindungen sich in einem einfachen Verhältnisse verbinden, sondern auch, dass in den neutralen Salzen sich das Volumen der Basis zu dem der Säure wie 4:2 oder wie 4:4 verhält.

Eine nicht weniger merkwürdige Thatsache ist, dass diess elektronegative Element die Sättigungscapacität der Säuren und Basen bestimmt, und noch wunderbarer ist, dass die Metalloxyde die salzfähigen Basen bilden; wir haben schon gefunden, dass ihr Sättigungsvermögen dem Sauerstoff, den sie enthalten, proportional war.

Suchen wir, wenn es möglich ist, die Erscheinungen unter allgemeinen Gesichtspuncten aufzufassen, welche sich bei der Verbindung zweier gasförmiger Körper zeigen.

Gay-Lussac hat diese Frage schon in seiner wichtigen Abhandlung über die Verbindungen gasförmiger Körper behandelt; Mitscherlich hat als ein Gesetz in einer öffentlichen Arbeit (Annales de Chimie t. 55. p. 8) angezeigt, dass ein einfaches Verhältniss zwischen dem Volumen Gas, welches man verbindet, und dem, welches aus dieser Verbindung hervorgeht, bestehe.

Wir sehen nicht, dass Mitscherlich ein Gesetz in dieser Thatsache, dass ein einfaches Verhältniss zwischen den Gasvolumen vor und nach ihrer Verbindung bestehe, entdeckt hat; denn da die Körper sich in bestimmten Verhältnissen verbinden, so ist es sehr einleuchtend, dass alle diese beobachteten einfachen Verhältnisse nichts sind, als Folgerechtheiten.

Es scheint uns, dass man die Erscheinungen, die sich bei der Verbindung der Gase zeigen, nach folgender Art einreihen kann:

1) In einer grossen Anzahl der Fälle, wenn ein Vol. eines Gases sich mit einem Vol. eines andern vereinigt hat, werden 2 Vol. entstehen, folglich fand die Verbindung ohne Verdichtung Statt.

2) Das Volumen eines zusammengesetzten Gases wird dem Volumen von dem einen der beiden Gase gleich, welches in dem stärksten Verhältnisse in die Verbindung eingegangen ist.

3) Das Volumen des zusammengesetzten Gases wird der Summe der verbundenen Gase gleich sein, dividirt durch zwei.

4) Endlich in einer kleinen Zahl von Fällen, wird das Volumen dem dasselbe zusammensetzenden Gase, dividirt durch drei, gleich sein.

Es bestehen wahrscheinlich noch andere Arten der Verdichtung bei den organischen Körpern, allein wir kennen sie noch nicht.

Nehmen wir die Dichtigkeit mehrerer flüchtigen aus Metallen gebildeten Zusammensetzungen, so kommen wir zu folgenden Resultaten: das Volumen des Metalls, in den gasförmigen Zustand versetzt, muss ein doppeltes und selbst ein vierfaches von dem sein, was man wirklich aufgenommen hat, folglich die Atomengewichte werden die Hälfte oder den vierten Theil von denen, die heutig angenommen sind, betragen, was auch genau mit den Resultaten von Avogadro übereinstimmt.

Die Vergleichungen, die wir mit den Körpern und ihren physischen und chemischen Eigenschaften angestellt, die höchste Einfachheit, die wir in den Mengen des Sauerstoffs, die in die Verbindungen eingehen, beobachtet haben, und die der Gase unter sich, alles diess, vereinigt durch anlockende Umstände, bestimmt uns, die Volumentheorie anzunehmen. Etwas ist es noch, was uns dafür besonders eingenommen hat, es ist diess die bewundernswürdige Entdeckung von Gay-Lussac über die Verbindungen der Volumen, welche uns als Führerin gedient hat; es sind diess die Arbeiten über den Alkohol, das Cyan, die Cyanwasserstoffsäure, welche unsere Grundformen gewesen sind, wie sie auch schon für die waren, welche ihnen in den elementaren Analysen der organischen Körper gefolgt sind. Aber anstatt die Volumentheorie nur auf einige Körper anzuwenden, haben wir gesucht, alle binären Körper derselben unterzuordnen.

Ich habe gesagt, dass ich mich durch Erfahrungen und durch einzelne Beobachtungen überzeugt habe, dass man davon abstehen müsse, den Atomen die Wichtigkeit beizulegen, die man ihnen zuschreibt, und dass ich alle meine Aufmerksamkeit

auf das, was wir die Molecüle eines Körpers nennen, richten werde. Ich habe mich gefragt, wie z. B. die Molecülarzusammensetzung der Schwefelsäure wäre und durch Synthesis und Analysis habe ich gefunden, dass ein Verhältniss von 2 Vol. schwefligtem Gas und einem Vol. Sauerstoff Statt finde, folglich die elementare Zusammensetzung einem Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff entspräche.

Gut dass das erste Resultat dem Gesetze der multiplen Combinationen entgegen war, wir sahen im ersten Theile dieser Arbeit, dass es nicht gegen schwere Einwürfe geschützt ist und ich bin verbunden, es in allen seinen Folgen zu achten. Indem wir diess nun jetzt bei Seite setzen, so habe ich zwei Arten der Verbindung angenommen, um die verschiedenen zusammengesetzten Körper zu bezeichnen, eine atomistische oder elementare und eine molecülare, wo die Molecüle im gasförmigen Zustande dargestellt sind.

So sehr man auch in den Analysen der unorganischen Verbindungen sich beschränkt hat, die relativen Gewichtsmengen der Körper, welche sie bilden, in Hunderttheilen auszudrücken und das Gewicht des einen oder des andern als Einheit anzunehmen, so ist doch das Gesetz der multiplen Combinationen den Chemikern untreu geworden; und so wie man in den organischen Körpern sich beschränkt hat, ihre Elementarzusammensetzung in Hunderttheilen auszudrücken, ohne ihre Sättigungscapacität zu bestimmen und die Dichtigkeit ihres Dampfes zu wägen, so hat die Wissenschaft sehr wenig Fortschritte gemacht.

Glaubend, dass die Unterscheidung, die wir in eine molecülare und elementare Zusammensetzung machen, auch einige glückliche Anwendungen finden könnte, habe ich durch Erfahrungen und durch Schlüsse den Molecülarzustand der Verbindungen darzustellen und durch die Zahl ihrer Elementaratome ihre Sättigungsvermögen zu bezeichnen gesucht.

Elementarverb.		Molecülarverbindung.
$C_2 N_2 O$ =	2 Vol. Cyan 1 - Sauerstoff	Cyansäure
$C_2 N_2 S$ =	2 Vol. Cyan 1 - Schwefel	Schwefelcyansäure

Elementarverb.	Molecülarverbindung.		
$C\ O_2$	=	2 Vol. Kohlenoxyd 1 – Sauerstoff	Kohlensäure
$C_2\ O_3$	=	4 Vol. Kohlenoxyd 1 – Sauerstoff	Oxalsäure
$S\ O_3$	=	2 Vol. schwefliges Gas 1 – Sauerstoff	Schwefelsäure
$S_2\ O_3$	=	4 Vol. schwefliges Gas 1 – Sauerstoff	Unterschwefelsäure
$S_2\ O_2$	=	2 Vol. schwefliges Gas 1 – Schwefel	Unterschweflige Säure
$Se\ O_3$	=	2 Vol. Dampf der selenigen Säure 1 – Sauerstoff	Selensäure
$Te\ O_3$	=	2 Vol. Dampf der tellurigen Säure 1 – Sauerstoff	Tellursäure
$W\ O_3$	=	2 Vol. $W\ O_2$ 1 – Sauerstoff	Wolframsäure
$Mo\ O_3$	=	2 Vol. $Mo\ O_2$ 1 – Sauerstoff	Molybdänsäure
$Cr\ O_3$	=	2 Vol. $Cr\ O_2$ 1 – O	Chromsäure
$Va\ O_3$	=	2 Vol. $Va\ O_2$ 1 – O	Vanadinsäure.
$Mn\ O_3$	=	2 Vol. $Mn\ O_2$ 1 – O	Mangansäure
$Ti\ O_2$	=	2 Vol. Ti_2O 1 – O	Titansäure
$St\ O_2$	=	2 Vol. St (2O) 1 – O	Zinnsäure
$Si\ O_3$	=	2 Vol. ($Si\ O_2$) 1 – O	Kieselsäure
$Bo\ O_3$	=	2 Vol. ($Bo\ O_2$) 1 – O	Borsäure
$P\ O1/2$	=	1 Vol. $P\ O/2$ 1 – O	Phosphorige Säure
$As\ O1/2$	=	1 Vol. $As\ O/2$ 1 – O	Arsenige Säure
$P\ O21/2$	=	1 Vol. $P\ O1/2$ 1 – O	Phosphorsäure

Elementarverb.	Molecülarverbindung.	
$As O 2\frac{1}{2}$	= 1 Vol. As $O\frac{1}{2}$ / 1 – O	Arsenikſäure
$N_2 O_3$	= 4 Vol. (N_2 O_2) / 1 – O	Salpetrige Säure
$O_2 O_5$	= 4 Vol. (N_2 O_4) / 1 – O	Salpetersäure
$N_2 O_4$	= 4 Vol. (N_2 O) / 2 – O	Vapeur nitreuse
$N_4 O_2$	= 4 Vol. (N O_2) / 2 – N	Stickstoffoxydul
$Cl_2 O_5$	= 4 Vol. Cl_2 O_4 / 1 – O	Chlorsäure
$J_2 O_5$	= 4 Vol. J_2 O_4 / 1 – O	Jodsäure
$Br_2 O_5$	= 4 Vol. Br_2 O_4 / 1 – O	Bromsäure
$H_2 O$	= 2 Vol. Wasserst. / 1 – O	Wasser, eine schwache Basis oder eine schwache Säure
$Hg_2 O$	= 4 Vol. Quecksilberdampf / 1 – Sauerstoff	Quecksilberoxydul
Hg O	= 2 Vol. Quecksilberdampf / 1 – Sauerstoff	Quecksilberoxyd
Cu O	= 2 Vol. Kupferdampf / 1 – O	Kupferoxyd
$Cu_2 O$	= 4 Vol. Kupferdampf / 1 – O	Kupferoxydul
Fe O	= 2 Vol. Eisendampf / 1 – O	Eisenoxydul
Co O	2 Vol. Kobaltdampf / 1 – Sauerstoff	Kobaltoxyd
K O	= 4 Vol. Kaliumdampf / 1 – Sauerstoff	Kaliumoxyd
Na O	= 4 Vol. Natriumdampf / 1 – O	Natriumoxyd.

Um die Beispiele nicht zu sehr zu vermehren, beschränke ich mich für den Augenblick zu bemerken, dass alle Verbindungen sich auf die eine oder andere Molecülaranordnung zurückführen lassen, ausgenommen eine sehr kleine Anzahl, wel-

che einem andern nicht weniger einfachen Systeme entsprechen, und zeige nur an, dass ich in der Folge synoptische Tabellen aller Verbindungen vom Standpuncte der Molecülaransicht geben werde.

Die Schlüsse, welche wir aus dem Molecülarzustande der Körper ziehen können, sind folgende:

1) Dass die Elemente, welche bei der Bildung der Salze wirken, dieselbe Molecülarform haben; diese können nicht allein wechseln, sondern sie sind auch geschickt, sich unter einander zu verbinden, wenn nämlich ihr elektrisches Verhalten nicht so entgegengesetzt ist, dass sie sich bei der Art, wie wir sie in Verbindung bringen können, nicht immer wieder abstossen. Es sei jedoch nicht gesagt, dass sie unter andern Umständen sich nicht verbinden könnten, allein diese sind uns unbekannt. Für die Chemiker geziemt es sich nicht mehr, Säuren und Basen zu haben, sondern zusammengesetzte Oxyde von einfachen oder zusammengesetzten Radicalen, die dieselbe Molecülarform begabt mit mehr oder weniger entgegengesetzter Elektricität, haben. Diese machte es, dass die Körper ein ungleiches Streben zur Vereinigung haben. Mit einem Worte, es wird in den binären Verbindungen der ersten Ordnung werden, wie es schon in den der zweiten Ordnung ist, dass sie sich wechselseitig vereinigen können, ohne dass man zu glauben verbunden ist, dass im Alaun die schwefelsaure Alaunerde die Säure und das schwefelsaure Kali die Basis sei.

2) Dass das elektro- negative Element diess Sättigungsvermögen in den binären Verbindungen der ersten Ordnung bestimmt und dass dasselbe es sowohl in den Säuren als auch den Oxyden ist, d. h. dass ihr Sättigungsvermögen mit dem Sauerstoff oder dem (— El.), welcher darin einen Theil bildet, übereinstimme; dass ferner das einfache oder zusammengesetzte Radical sich darin in 2 oder 4 Volumen befindet.

Hiernach erklären wir uns sehr gut das verschiedene Sättigungsvermögen der Säure, die mit demselben Elemente, vereinigt mit einer verschiedenen Sauerstoffmenge gebildet sind, weil ein Vol. Sauerstoff es ist, welches es bestimmt und die Einwürfe, die wir der atomistischen Theorie, bei der Anwendung des Gesetzes der multiplen Verbindungen, machen können, nicht der Molecülartheorie gemacht werden können.

3) Dass der Isomorphismus eine wesentliche Eigenschaft der Materie sei, dass die Form, welche die Körper annehmen, immer mit ihrer Molecülarverbindung in Bezug stehe, und dass sie nicht immer der Elementarzusammensetzung entspreche.

Wir finden zum Beispiel nicht selten, dass der schwefelsaure Baryt in derselben Form wie der Arragonit krystallisirt. Das erstere Mineral entspricht:

2 Vol. schwefliger Säure } + { 2 Vol. Baryum
1 – Sauerstoff } + { 1 – Sauerstoff

Der Arragonit entspricht:

2 Vol. Kohlenoxyd } + { 2 Vol. Calcium
1 – Sauerstoff } + { 1 – Sauerstoff.

Wir werden uns nicht mehr über die Identität der Form der Nitrate und Nitrite vom Bleioxyd verwundern, weil das erstere besteht aus:

4 Vol. N_2 O_4 } + { 2 Vol. Blei
1 – O } + { 1 – Sauerstoff

und das letztere aus:

4 Vol. N_2 O_2 } + { 2 Vol. Blei
1 – O } + { 1 – Sauerstoff.

Der Isomorphismus würde noch vollkommener sein, wenn die Verdichtungen dieselben wären; da aber die Molecüle nicht gleich dicht sind, so muss daraus ein Unterschied in dem Werthe der Winkel hervorgehen, und auch, wenn die Molecüle mehr ausdehnbar wären im Verhältniss zu der Zahl der Elemente welche sie bilden, so würde unter gewissen gegebenen Umständen ihre Form eine veränderte sein.

4) Indem man bei gewissen Zusammensetzungen die Fähigkeit anerkennt, als Radical für ein Elementarmolecül zu dienen, so giebt man damit zu, dass diess Radical sich im Beisein eines Molecüls von irgend einem ihm analogen Körper damit verbinden kann.

Zum Beispiel, das schwefligsaure Gas verbindet sich mit Sauerstoff und erzeugt Schwefelsäure; man kann schliessen, dass dasselbe Gas sich mit Schwefel, Brom, Jod u. s. w. vereinigen werde.

5) Indem wir die Molecülartheorie annehmen, so können wir zugleich die Ursachen erforschen, welche es bewirken, dass man mit analogen Körpern nicht immer die entsprechenden Ver-

bindungen erhält. So haben wir folgende Verbindungen mit dem Sauerstoff:

P_2 O_5
P_2 O_3
As_2 O_5
As_2 O_3
S O_3
S O_2.

Mit Chlor mangeln uns zwei Verbindungen, die der Schwefel und Arseniksäure entsprechen, wir haben also nichts weiter, als:

P_2 Cl_6 entsprechend P_2 O_3
P_2 Cl_{10} - - P_2 O_5
As Cl_6 - - As_2 O_3
S Cl_4 - - S O_2.

Diess lässt sich nach der Molecülartheorie erklären, wie wir jetzt sehen werden.

Die Phosphorsäure besteht nach der Molecülaransicht aus phosphoriger Säure und Sauerstoff. Beide Körper verbinden sich unmittelbar, folglich müssen bei Gegenwart von Chlor die entsprechenden Chlorphosphorverbindungen gebildet werden.

Die Arseniksäure besteht aus arseniger Säure, vereinigt mit 1 Vol. Sauerstoff; aber diese Verbindung wird nur im Augenblicke des Entstehens oder unter gewissen Umständen gebildet, folglich kann das Chlor unter den Umständen, wie man es bis jetzt auf den Arsenik einwirken lässt, nur eine, der arsenigen Säure entsprechende Chlorverbindung bilden, und um Arsenikchlorid zu erhalten, muss man Arsenikchlorür mit Chlor im Augenblicke des Entstehens in Berührung bringen.

Die Schwefelsäure wird durch die Vereinigung von zwei Vol. schwefligsaurem Gase und ein Vol. Sauerstoff im Augenblicke des Entstehens gebildet. Das Schwefelchlorid wird man nur unter gleichen Umständen durch Vereinigung von Schwefelchlorür mit Chlor erhalten.

Indem wir die Molecülarzusammensetzung gewisser Körper studiren, können wir Rechenschaft von ihrer Zersetzung aus den Producten die daraus entstehen, geben.

6) Indem wir das Dasein zusammengesetzter Radicale zulassen, rücken wir die organischen Gebilde den anorganischen

näher und sehen in dem, was sie bildet, nichts, als die den allgemeinen Gesetzen unterworfene Materie; aber diese Materie unter Einwirkung sehr schwacher Kräfte wird weit zusammengesetztere Körper bilden, als wenn die Kräfte energischer wirkten und dadurch die elementaren Molecüle auf eine weit einfachere Weise vereinigten. Zum Beispiel, Schwefel und Sauerstoff, einer starken chemischen Kraft unterworfen, bilden die Schwefelsäure oder schweflige Säure und im Gegentheil unter andern Einflüssen nur Unterschwefelsäure, deren Zusammensetzung der Oxalsäure, einem Product der Vegetation, identisch ist. Hier würden die Gesetze der chemischen Statik von Berthollet den organischen Verbindungen eben so anzupassen sein, wie sie es bei den anorganischen Körpern sind.

7) Nach der Dichtigkeit der Dämpfe, die wir haben bestimmen können, waren wir bewogen, anzunehmen, dass die Verbindungen der Oxyde, einfacher oder zusammengesetzter Radicale, in dem Verhältnisse zu einander stehen, wie sie sich vereinigen, um neutrale Salze zu bilden:

2 Vol. Basis mit 2 Vol. Säure
4 - - - 2 - -
4 - - - 4 - -

In der Tabelle haben wir schon gesehen, dass die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit den Basen in den beiden letzteren Verhältnissen geschehen. Wir würden noch in derselben Tabelle die Verbindung der Sauerstoffsäuren mit Wasser bezeichnen können, zum Beispiel die der wasserhaltigen Schwefelsäure, welche dargestellt wird durch:

2 Vol. wasserleeren Schwefelsäuredampf
2 - Wasserdampf und würden zugleich die 3 Formen der binären neutralen Verbindungen zweiter Ordnung gehabt haben.

Es muss noch eine dasein, aber bis jetzt haben uns die Erfahrungen eine solche noch nicht nachgewiesen.

8) Endlich sehen wir in dem Gesetze der multiplen Verbindung nichts mehr, als eine Folgerechtheit, die die einfachen oder zusammengesetzten Molecüle besitzen, sich unter sich in einem einfachen Verhältnisse zu verbinden; wir finden nichts Ausserordentliches mehr darin, dass derselbe Körper mit derselben Verbindung eine andere Molecülaranordnung trifft, denn

wir lassen nicht mehr in einer Verbindung elementare Atome allein zu, wohl aber bereits zusammengesetzte Molecüle bei Gegenwart anderer elementarer Molecüle. Es ist natürlich zuzugeben, nach den Gesetzen der chemischen Statik, dass unter dem Einflusse kräftiger Agentien, wie die Wärme, die Elektricität u. s. w., ein Körper A gebildet aus 2 Molecülen B, vereinigt mit einem Molecül C einen molecülaren Wechsel eingehen und sich zu einem andern Körper umwandeln könne, wo dann der Molecülarzustand, durch 2 Molecüle (B C) vereinigt zu einem Molecül B, dargestellt würde.

Indem wir unsere Erfahrungen veröffentlichen, hoffen wir diesen Grundsatz durch zwei Fälle der Isomerie einleuchtend zu machen.

Indem wir diese Abhandlung beschliessen, glauben wir bemerken zu müssen:

1) Dass die Säuren, die eine Molecülarzusammensetzung haben, welche ausgedrückt wird durch 4 Vol. des Radicals vereinigt mit 1 Vol. Sauerstoff wenig Beständigkeit haben und dass man sie nur im Zustande der Verbindung als Salze erhalten kann, d. h. in Verbindung mit Wasser. Diess sind die Salpetersäure, Oxalsäure, Unterschwefelsäure u. s. w.

2) Dass die Sauerstoffsäuren sich nicht mit dem Kohlenwasserstoff und Ammoniak verbinden, wenn sich nicht eine gewisse Menge Wasser damit verbindet, und zwar in dem Verhältniss, dass ein Vol. Sauerstoff ausgedrückt wird, welches genau diejenige Menge sein würde, die nöthig wäre, um ein gewisses Radical zu sättigen und um mit der Verbindung die daraus entstanden, ein Salz zu bilden, nach der Erklärung, die wir davon gegeben haben.

Nach dieser Ansicht die Salzverbindungen betrachtet, sind wir gezwungen anzunehmen, dass die organischen Säuren und Basen nichts sind, als Oxyde von mehr oder weniger zusammengesetzten Radicalen, und dass in vielen Fällen, wenn man ein Vol. Sauerstoff von einer Formel, die die Sättigungscapacität einer Säure oder Basis bezeichnet, abnimmt, eine gewisse Zahl von Elementen zurückbleibt, die 2 oder 4 Vol. eines zusammengesetzten Radicals darstellen, welches einige Mal im freien, einige Mal im verbundenen Zustande erhalten wird. Die merkwürdigen Arbeiten von Liebig und Wöhler über die Ben-

zoësäure bestätigen diese Grundsätze, die durch die Annahmen von Berzelius über die organischen Verbindungen unterstützt werden.

3) Dass das Wasser, in Berührung mit Metalloiden sich bis jetzt nicht mit dem Chlor, Jod und Brom hat verbinden können, wie es sich mit dem schwefligen Gase und andern Säuren vereinigt hat, um salzartige Verbindungen zu bilden. Wir werden in einigen Fällen nach den Gesetzen, welchen die Salze gehorchen, berechtigt sein, Zweifel gegen die Einfachheit des Jods, Broms und Chlors zu erheben und es scheint uns selbst nicht unmöglich, dass man einst dahin gelangen wird zu beweisen, dass sie wirklich zusammengesetzt sind.

Wenn ich in dieser Arbeit nicht alle die Verbindungen umfasst habe, welche durch die elektronegativen Grundkörper gebildet werden, und bei welchen, wie bei den Sauerstoffverbindungen, die von mir aufgestellten Grundsätze Anwendung finden, so geschah diess, weil ich nicht die Absicht hatte, ein so weites Feld allein zu bearbeiten.

II.

Ueber die Existenz eines intermediairen Wolframoxyds und Wolframchlorürs und über die Zusammensetzung einiger andern Verbindungen dieses Metalls,

von

MALAGUTI.

(Annales de Chimie et de physique. 1833 T. 60.)

Es giebt wenige Verbindungen des Wolframs, die in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung vollständig untersucht worden wären; so dass man sagen kann, die Chemiker haben sich bis jetzt weit mehr angelegen sein lassen, die Existenz neuer Wolframverbindungen anzuzeigen, als ihre Natur darzuthun.

Die Arbeiten der Gebrüder Elhuyart, Vauquelin, Hatchelt, Buchholz, Davy, Berzelius, Wöhler u. s. w. haben viel zu der Geschichte der Wolframverbindungen beigetragen, allein dessen ungeachtet giebt es noch Lücken auszufüllen.

Ich habe mir keineswegs vorgenommen, alle diese auszufüllen, allein da ich an die Stelle einiger Hypothesen Thatsachen

setzen kann, wenn schon diese nicht immer in Widerspruch mit einander stehen, so lasse ich mir es angelegen sein, sie der Veröffentlichung zu übergeben; und ich werde zum wenigsten beweisen, dass die Wissenschaft ganz abgesehen von der Erfahrung bisweilen Resultate voraussehen kann.

Blaues Oxyd des Wolframs.

Vor Berzelius nahmen die Chemiker an, dass die blaue Farbe, welche die Wolframsäure alsbald bei Behandlung mit Wasserstoff in der Wärme annimmt, von der Reduction einer kleinen Menge Säure herrühre; andere Chemiker glauben, dass diese Farbenveränderung in keinem Bezug zu einer Veränderung der Zusammensetzung stände. Berzelius drückt sich darüber in seinem Lehrbuche folgendermaassen aus: „Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Wolframverbindung (das blaue Oxyd) in Rücksicht auf das Verhältniss ihrer Bestandtheile, der entsprechenden Molybdänverbindung analog ist, und ist diess der Fall, so besteht sie aus 81,1 Theile Wolframsäure, und 18,9 Wolframoxyd, und sie braucht blos noch $1\frac{1}{3}$ Proc. ihres Gewichts Sauerstoff, um sich in Wolframsäure zu verwandeln". Diess beweist, dass er sich nicht mit dem Verhältniss der Elemente des blauen Oxyds beschäftigt hat, und nur aus der Analogie vermuthet, dass sie eine Zusammensetzung habe, wie sie durch folgende Formel ausgedrückt werden kann: $\dot{W} + \dot{W}_4$.

Ich hatte schon mehrere fruchtlose Versuche gemacht, die vermuthete Zusammensetzung des blauen Oxyds nach Vermehrung des Gewichts, die es beim Glühen erleidet, und wobei es sich in Wolframsäure verwandelt, zu ermitteln: fruchtlose Versuche sage ich, denn die Resultate waren niemals übereinstimmend, nicht blos bei den mit ein und demselben Oxyde gemachten Versuchen, sondern auch bei den bei verschiedenen Gelegenheiten und auf verschiedene Weise bereiteten blauen Oxyden. Glüht man doppeltwolframsaures Ammoniak in verschlossenen Gefässen, so erhält man ein indigoblaues Oxyd, welches an der Luft geglüht, bald sein Gewicht merklich vermehrt, bald aber auch gar keine Gewichtsvermehrung erleidet. Immer ist es schwierig, von 6 Versuchen zwei übereinstimmend zu erhalten. Bereitet man blaues Oxyd auf nassem Wege durch Eintauchen von Zinn in eine saure, Wolframsäure suspendirt hal-

tende Flüssigkeit, so ist das Product niemals frei von dieser Säure, denn da das kupferfarbene Oxyd, welches sich zu gleicher Zeit mit dem blauen Oxyd bildet, nicht sehr beständig ist, so oxydirt es sich bald höher zu Wolframsäure. Lässt man trocknes Wasserstoffgas über Wolframsäure streichen, so erhält man immer ein zweifelhaftes Resultat, weil man nicht den Zeitpunct kennt, wo der Wirkung des Wasserstoffs Einhalt gethan werden muss, so dass ich glaubte, man würde immer, welches Verfahren auch angewendet würde, theils Mengungen von blauem Oxyd und Wolframsäure, theils solche von blauem Oxyd und Wolframoxyd erhalten.

Glücklicherweise fand ich das Mittel, ein blaues Oxyd von constanter und unveränderlicher Zusammensetzung zu bereiten. Ich that sehr reine Wolframsäure, welche durch Glühen der höchsten Schwefelverbindung des Wolframs bereitet war, in eine Kugel, welche auf eine Röhre von grünem Glas geblasen war und deren Durchmesser und Dicke dieselben waren, wie die der grünen Glasröhren zu organischen Analysen. Ein Ende liess ich offen, brachte das andere mit einem Wasserstoffgasapparat in Verbindung, und erhitzte die Kugel mit einer gewöhnlichen Spirituslampe. Hierbei bildete sich Wasserdampf, und die Wolframsäure wurde blau, und war, wenn man sie unter dem Mikroskope betrachtete, sehr gleichförmig. Hat das Entbinden von Wasserdampf einmal aufgehört, so kann man mit derselben Lampe so lange wie man will erhitzen, ohne dass ein Entbinden von Wasser oder eine Farbenveränderung Statt findet.

Da ich sah, dass die verlängerte Einwirkung des Wasserstoffs und der Hitze, so wie man sie mittelst einer gewöhnlichen Spirituslampe erzeugen kann, eine Wirkung hervorbringt, die Grenzen hat, so suchte ich zu ermitteln, ob diese Grenzen bei auf verschiedene Arten bereiteten verschiedenen Wolframsäuren, so wie mehrmals wiederholten Versuchen constant sind. Das Resultat meiner Versuche war immer unveränderlich, sobald der Versuch unter denselben Umständen angestellt wurde.

Ich will noch anführen, dass, wenn man die das blaue Oxyd enthaltende Glaskugel bei Luftzutritt erhitzt, dieses sich von neuem in Wolframsäure verwandelt, so dass man bei ein und demselben Versuche die Gewichtsverminderung, welche die

Wolframsäure bei ihrer Reduction zu blauem Oxyd erleidet, so wie die Gewichtsvermehrung darthun kann, die dasselbe blaue Oxyd bei seiner Umwandlung in Wolframsäure erfährt. Es würde zwecklos sein, die Zahlen aller der Versuche anzugeben, die ich mit auf verschiedene Arten bereiteter Wolframsäure anstellte, und ich begnüge mich, blos diejenigen anzuführen, die ich bei der aus der höchsten Schwefelverbindung des Wolframs bereiteten Wolframsäure erhielt.

	Wolframsäure	Nach Einwirkung des Wasserstoffs	Verlust auf 100	Wiedergewonnene Wolframsäure
I	Gramm 1,984	1,924	3,024	1,984
II	- 1,563	1,515	3,071	1,563
III	- 1,891	1,830	3,067	1,890
IV	- 1,276	1,237	3,054	1,275.

Die Mittelzahl des Sauerstoffverlusts beträgt auf 100 Wolframsäure bei ihrer Reduction zu blauem Oxyd durch Wasserstoff 3,054. Nach dieser Verminderung bestehen 100 Theile des blauen Oxyds aus 82,28 Wolfram und 17,72 Sauerstoff, eine Zusammensetzung, die, in Atomen ausgedrückt, die Formel $W_2 O_5$ giebt.

Wolfram	82,56
Sauerstoff . . .	17,44
	100,00.

Man hat also für die Sauerstoffverbindungen des Wolframs folgende Reihe: $2 : 2\frac{1}{2} : 3$.

Ob das auf diese Weise zusammengesetzte blaue Oxyd in der That ein Oxyd, oder vielmehr wohl eine Verbindung der Säure und des Wolframoxyds sei, diess wage ich nicht zu entscheiden. Selbst wenn es gelänge, dieses blaue Oxyd in Säure und Wolframoxyd zu zersetzen, würde diess keineswegs die Meinung unhaltbar machen, dass das blaue Oxyd, wenn es nur ein wahres Oxyd, und nicht ein basisches Salz ist, durch die blosse Wirkung der analytischen Mittel, Verbindungen das Dasein geben könne, die beständiger, als es selbst sind.

Vergleicht man übrigens die Eigenschaften des blauen Oxyds mit denen des Oxyds, so findet man nicht mehr Grund, das blaue Oxyd als ein wolframsaures Wolfram zu betrachten, als viel mehr es für eine Zwischenoxydationsstufe anzusehen. Hiergegen wird man nicht den Einwurf machen, dass das blaue

Oxyd keine Salze giebt, denn das Oxyd giebt ebenfalls keine.

Chlorverbindungen des Wolframs.

Nach H. Davy, der die Bemerkung gemacht hatte, dass das Chlor sich mit dem Wolfram verbindet, lehrte Wöhler die Existenz mehrerer Chlorverbindungen kennen, und untersuchte deren Eigenschaften, zeigte jedoch nicht durch directe Analysen die atomistische Zusammensetzung derselben.

Es giebt drei Chlorverbindungen: nämlich eine, die man dem Oxyd, eine andere, die man der Säure entsprechend annimmt, und eine dritte, die wegen des Products, das sich bei ihrer Zusammenbringung mit Wasser bildet, auch als der Säure entsprechend angenommen wird; allein ihre Eigenschaften unterscheiden sie ziemlich auffallend von der höchsten Chlorverbindung, weshalb man ihre Identität auch immer in Zweifel gezogen hat. Der Weg, den ich zur Analyse dieser drei Chlorverbindungen einschlug, war sehr einfach und immer derselbe. Da ich es blos mit binären Körpern zu thun hatte, so wog ich eins von den Elementen mit der grössten Genauigkeit, und fand das andere durch den Gewichtsunterschied. Es war diess das Wolfram, welches ich direct wog, indem ich es aus der Menge Wolframsäure berechnete, die man beim Glühen des festen Zersetzungsproductes der Chlorverbindung durch Wasser erhält.

Die niedrigste Chlorverbindung erhält man durch Erhitzen des metallischen Wolframs in trocknem Chlor. Ersetzt man das metallische Wolfram durch Oxyd, so erhält man die höchste Chlorverbindung; und wird die niedrigste Schwefelungsstufe des Wolframs einem Strome von trocknem Chlor ausgesetzt, so erhält man die rothe Chlorverbindung. Der Weg für diese drei Operationen ist derselbe, einige kleine Abänderungen bei der rothen Chlorverbindung etwa ausgenommen.

Was die beiden ersteren Chlorverbindungen anlangt, so haben es die Chemiker immer für überflüssig gehalten, sich mit ihrer directen Analyse zu beschäftigen; denn nach ihrer Meinung muss eine metallische Chlorverbindung, welche durch Wasser zersetzt wird, und ein metallisches Oxyd giebt, ohne dass sich dabei etwas verbindet, im Allgemeinen als eine dem gebildeten Oxyd entsprechende Chlorverbindung angesehen wer-

den. Allein die Analyse der rothen Chlorverbindung haben dieselben immer blos deshalb für interessant gehalten, weil hieraus hervorgehen würde, ob sie isomerisch mit der höchsten Chlorverbindung wäre.

Wenn ich übrigens die Analyse der niedrigsten und höchsten Chlorverbindung anstellte, so geschah diess deshalb, weil ich mich bei Ermittelung der Zusammensetzung der rothen Chlorverbindung überzeugt habe, wie leicht es in der Chemie ist, sich ungeachtet der positivsten Anzeichen zu täuschen; dann, weil das Wolframoxyd, welches sich bei Zersetzung der niedrigsten Chlorverbindung durch Wasser bildet, ohne gerade mit dem blauen Oxyd, dem es in vielen Puncten gleicht, identisch zu sein, immer höher oxydirt ist, als das Wolframoxyd. Hierauf werde ich später bei Gelegenheit der rothen Chlorverbindung zurückkommen.

Jetzt will ich nur das Resultat der Analyse der niedrigsten und höchsten Chlorverbindung geben, und alle Details nur erst da mitanführen, wo ich zu der Zusammensetzung der rothen Chlorverbindung kommen werde. Uebrigens ist die Zusammensetzung dieser beiden Chlorverbindungen genau so, wie man sie vermuthet hatte.

Niedrigste Chlorverbindung des Wolframs. (Chlorür.)

	Substanz	Gefundenes Metall	Chlor aus dem Unterschied
I	Gramm 1,114	0,636	0,478
II	- 0,917	0,524	0,393
III	- 1,207	0,691	0,516.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischen Zusammensetzung:

Wolfram	57,61
Chlor	42,39
	100,00

und zu der Formel W (Cl_2), welche giebt:

Wolfram	57,20
Chlor	42,80
	100,00.

Höchste Chlorverbindung des Wolframs. (Chlorid.)

	Substanz	Gefundenes Metall	Chlor aus dem Unterschied
I	Gramm 1,370	0,640	0,730
II	- 1,287	0,601	0,686
III	- 1,225	0,572	0,653.

Die Mittelzahl dieser drei Versuche giebt folgende procentische Zusammensetzung:

Wolfram	46,72
Chlor	53,28
	100,00,

und die Formel $W Cl_3$; nach welcher man hat:

Wolfram	47,11
Chlor	52,89
	100,00.

Bringt man die rothe Chlorverbindung des Wolframs mit Wasser in Berührung, so löst sie sich auf, entbindet Wärme, und verwandelt sich unmittelbar nachher in sehr reine Wolframsäure. Da hierbei kein Gas entweicht, so könnte man annehmen, dass die Zusammensetzung dieser Chlorverbindung analog der Zusammensetzung der Wolframsäure wäre; allein dem ist nicht so.

Ich will jetzt die Methode anführen, deren ich mich zur Bereitung dieser rothen Chlorverbindung bediente, und dann den Weg beschreiben, den ich bei der Analyse derselben einschlug.

Setzt man die niedrigste Schwefelungsstufe des Wolframs einem Strome von trocknem Chlor aus, so erhält man die rothe Chlorverbindung, gemischt mit der höchsten Chlorverbindung. Ich benutzte die grössere Flüchtigkeit der ersteren, sie rein zu erhalten. Zu diesem Behufe liess ich nämlich trocknes Chlor in eine Röhre, an welche 5 Kugeln nach einander angeblasen, und deren eines Ende dünn ausgezogen war, einströmen. Die erste Kugel, durch welche das Chlor strich, enthielt das Schwefelwolfram, und wurde durch eine Weingeistlampe erhitzt. Der Apparat füllte sich sogleich mit einem weissen Rauch, der sich in Gestalt einer weissgelben Wolle condensirte, und wurde der Apparat seiner ganzen Länge nach erhitzt, so gieng er als Dampf heraus, condensirte sich und fiel in weissen, sehr leichten Flocken zu Boden. Nach dieser Reaction bildete sich die rothe Chlorverbindung, vermischt mit der höchsten Chlorverbindung, und condensirte sich in der zweiten, und zum Theil auch in der dritten Kugel. Ihre Bildung dauerte fort, bis sie das Ansehen einer ölartigen Flüssigkeit hatte. Würde die zweite Kugel, worin die Mischung der beiden Chlorverbindungen war, schwach erhitzt, so condensirte sich der grösste Theil der ro-

then Chlorverbindung mit einer kleinen Menge Chlorid gemischt, in der dritten; von hier trieb ich sie durch dasselbe Mittel in die vierte und dann in die fünfte, wo sie durchaus frei von Chlorid, sich in Gestalt von schönen, prächtig rothen Nadeln sammelte. Mit Hülfe des Löthrohrs löste ich diese letztere Kugel ab, wog sie, und that sie in ein Fläschchen mit weiter Mündung, worin etwas Wasser war, schüttelte nun das Fläschchen stark, und zerbrach dadurch die Kugel, wobei sich die Chlorverbindung augenblicklich in Wolframsäure verwandelte. Die Säure sowohl, als die Stückchen der Kugel sammelte ich auf ein Filter, wog sie, nachdem ich sie ausgesüsst und geglüht hatte, zog nun die Wolframsäure durch Ammoniak aus, und wog den durch die Glasstückchen gebildeten Rückstand. Der Unterschied zwischen dem gemeinschaftlichen Gewicht des Glases mit der Wolframsäure, und dem des Glases allein, gab mir das der Wolframsäure, und folglich auch das des Wolframs. Der Unterschied zwischen dem Gewicht der die Chlorverbindung enthaltenen Kugel, und dem Gewicht der Fragmente der Kugel, gab mir das Gewicht der, der Analyse unterworfenen Chlorverbindung.

Folgendes ist das Resultat von 3 Analysen:

	I	II	III
Gewicht der die Chlorverbindung enthaltenden Kugel Gr.	5,812	9,284	4,714
- - der Wolframsäure und der Fragmente der Kugel Gr. . . .	5,474	8,936	4,522
- - der Fragmente der Kugel Gr. .	4,853	8,304	4,181
- - der Wolframsäure Gr. . . .	0,621	0,632	0,341
- - der analysirten Chlorverbindung Gr.	0,959	0,980	0,533
- - des Wolframs aus der Wolframsäure berechnet Gr.	0,490	0,504	0,272
- - des durch den Unterschied erhaltenen Chlors Gr.	0,469	0,476	0,261.

Die beiden ersten Analysen sind von überraschender Uebereinstimmung, denn die eine giebt in 100 Theilen

Wolfram	51,61
Chlor	48,39
	100,00

und die andere giebt in 100 Theilen

Wolfram . . .	51,42
Chlor	48,58
	100,00.

Verhältnisse, die ganz einfach zu der Formel $W_2 Cl_5$ führen. Diess ist in 100:

Wolfram . . .	51,67
Chlor	48,33
	100,00.

Die dritte Analyse giebt in 100:

Wolfram . . .	51,03
Chlor	48,97
	100,00,

ein Unterschied, der nicht hindert aus dieser Analyse bei einem sehr geringen Chlorüberschuss dieselbe Formel abzuleiten. Diese Analysen geben uns eine Chlorverbindung, die ihrer Zusammensetzung nach dem blauen Oxyde analog ist, so dass man eine Reihe von Chlorverbindungen des Wolframs hat, die der Reihe der Oxyde gleich ist, nämlich: $W Cl_2$, $W Cl_2 1/2$, $W Cl_3$.

Aber von diesen 3 Chlorverbindungen stimmt nur die höchste genau mit ihrer Analyse durch ihr Zersetzungsproduct in Wasser überein. Die niedrigste und mittlere Chlorverbindung (so werde ich die rothe Chlorverbindung nennen) giebt, statt analoge Oxyde zu bilden, vielmehr Oxyde, die reicher an Sauerstoff sind. Das blaue Oxyd, welches bei der Zersetzung der niedrigsten Chlorverbindung durch Wasser gebildet wird, vermehrt sich beim Glühen nicht um 7,229 p. C., wie diess der Fall sein müsste, wenn es die niedrigste Oxydationsstufe wäre, sondern bald um 3, bald um $2\frac{1}{2}$ p. C.; endlich ist seine Gewichtszunahme immer geringer, als sie sein würde, wenn dieses blaue Oxyd dieselbe Zusammensetzung, wie die niedrigste Oxydationsstufe hätte.

Folgende Resultate von vier Versuchen beweisen, dass die Gewichtszunahme dieses Oxyds beim Glühen zwar veränderlich ist, indessen immer noch geringer als die, welche das wirkliche niedrigste Oxyd erleiden würde.

Gewicht d. blauen Oxyds, wie es durch Zersetzung der niedrigsten Chlorverbindung durch Wasser entsteht	Gewicht nach dem Glühen	Gewichtszunahme auf 100 Theile des Oxyds
I. Gramm 0,412	0,424	3,00
II. - 0,576	0,590	2,45
III. - 0,531	0,542	2,10
IV. - 0,601	0,620	3,20.

Das blaue Oxyd, wie man es durch Einwirkung der Salzsäure auf Wolframsäure erhält, soll beim Glühen um 3,488 p. C. am Gewicht zunehmen.

Die schwankende Gewichtszunahme des Sauerstoffs bei dem durch die niedrigste Chlorverbindung gebildeten Oxyde kann man sich dadurch erklären, dass man annimmt, das auf diese Weise erhaltene Oxyd sei sehr unbeständig, und oxydire sich beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft höher, wie diess mit dem kupferfarbenen, auf nassem Wege erhaltenen Oxyde der Fall ist. Denn in der That kann man, so lange dass durch die niedrigste Chlorverbindung gebildete Oxyd noch nass ist, ungeachtet seines blauen Ansehens, nicht behaupten, dass es wirklich höher oxydirt sei, als die niedrigste Oxydationsstufe; aber anders ist diess bei der intermediairen oder rothen Chlorverbindung. Der Analyse nach würde das bei ihrer Zersetzung durch Wasser gebildete Product ein intermediaires Oxyd sein, und gleichwohl erhält man auch bei Ausschluss der Luft unmittelbar Wolframsäure. Ich vermuthete anfänglich, dass dabei das Wasser zersetzt würde, allein ich überzeugte mich, dass kein Wasserstoff entbunden wurde. Absorbirt vielleicht das Chlor, welches die innere Atmosphäre der Kugel bildet, den Wasserstoff im Momente, wo sich das Wasser zersetzt, oder ist wohl die Luft, welche immer im Wasser, selbst im destillirten vorhanden ist, die Ursache hiervon? Um diess zu ermitteln, zerbrach ich eins der Enden einer ausgezogenen Kugel, welche solche rothe Chlorverbindung unter Quecksilber enthielt, liess alles gasförmige darin enthaltene Chlor heraustreten, und that sie dann in eine Eprouvette, welche mit nur erst ausgekochtem destillirtem Wasser gefüllt war. Die Chlorverbindung verwandelte sich beim Zusammentreffen mit Wasser augenblick-

lich in Wolframsäure. Ich glaubte dann, dass sich bei Zersetzung dieser Chlorverbindung eine lösliche, chlorwasserstoffsaure Chlorverbindung bilden möchte; allein ich fand bei Untersuchung der von dem festen Zersetzungsproducte getrennten Flüssigkeit nichts, als Chlorwasserstoffsäure. Uebrigens konnte ich nicht die Analyse in Verdacht haben, denn sie ist sehr einfach und bietet keine Schwierigkeiten dar. Höchstens könnte man ein Resultat in Zweifel ziehen, wenn es sich beständig und auf so positive Weise bildet, obschon man mit Producten den Versuch anstellte, die bei verschiedenen Gelegenheiten bereitet wurden. Meinerseits habe ich alles Mögliche aufgeboten, die Ursache dieser Anomalie zu entdecken. Ich überlasse andern geschicktern Chemikern die Erklärung einer Erscheinung, die ich nicht ergründen kann. Für die Zusammensetzung der intermediairen Chlorverbindung entstehen also dieselben Fragen, und folglich auch dieselben Hypothesen, wie bei dem blauen Oxyde. Nämlich ist sie wirklich eine eigenthümliche Chlorverbindung, oder eine Verbindung der niedrigsten mit der höchsten Chlorverbindung? Die Bildung dieser Chlorverbindung kann theoretisch folgendermaassen gedacht werden:

Man nehme drei Atome einfaches Schwefelwolfram an, eins dieser Atome wird sich durch die Einwirkung des Chlors in die niedrigste Chlorverbindung verwandeln, und sein Schwefel an die beiden andern treten, die dadurch in die höchste Schwefelungsstufe, und diese nun ihrerseits wieder in die höchste Chlorverbindung umgewandelt werden. Man würde auf diese Weise ein Atom der niedrigsten und zwei Atome der höchsten Chlorverbindung haben, die, indem die eine höchste Chlorverbindung frei bleibt, zu einem Atom der intermediairen Chlorverbindung zusammentreten können; und wirklich ist die Bildung dieser letztern immer von der der höchsten Chlorverbindung begleitet.

Diese Theorie kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

Höchste Chlorverbindung		Erste Chlorverbindung		Intermediaire Chlorverbind.	Höchste Chlorverbind.
$2W\,Cl_3$	+	$W\,Cl_2$	=	$W_2\,Cl_5$	+ $W\,Cl_3$.

Verbindung des Wolframoxyds mit dem Natron.

Zwei Betrachtungen bestimmten mich, die Analyse dieses Products zu machen, das nach Wöhler eine Verbindung von Wolframoxyd und Natron ist. Die erste ist, dass man bei ei-

ner Analyse nur dann eins der Elemente durch den Unterschied bestimmen kann, wenn man keinen Zweifel über die gefundenen Mengen der andern hat, und es scheint mir bei der von Wöhler gelieferten Analyse das Natron aus dem Unterschiede bestimmt zu sein, da die Menge Sauerstoff, welche sich in der analysirten Substanz findet, nicht angegeben war. Die andere Betrachtung ist, dass ich mir nicht erklären kann, wie sich durch Wirkung des Wasserstoffs auf das doppeltwolframsaure Natron, eine Verbindung aus 2 Atomen Wolframoxyd und einem Atom Natron, und zu gleicher Zeit auch neutrales wolframsaures Natron bilden kann. In der That hat man, wenn auf 4 Atome Wasserstoff 2 Atome Sauerstoff für ein Atom wolframsaures Natron abgezogen werden, genau 2 Atome Wolframoxyd und 1 Atom Natron, woraus nach Wöhler dieser Körper zusammengesetzt ist; und gleichwohl ist die Bildung von neutralem wolframsaurem Natron eins der unvermeidlichen Resultate der Wirkung des Wasserstoffs auf das doppeltwolframsaure Natron. Gegen den von Wöhler eingeschlagenen Weg kann kein Einwurf gemacht werden, und ich habe ihn gänzlich befolgt, nur mit dem Unterschiede, dass ich das Gewicht des Natrons suchte, welches Wöhler aus dem Verluste bestimmte.

Die Uebereinstimmung, die (wie ich später zeigen werde) zwischen den Resultaten der von uns angestellten Versuche herrscht, lässt mich glauben, dass, wenn Wöhler auch durch den Versuch die Menge des Natrons zu finden gesucht hätte, er zu derselben Folgerung wie ich, gelangt sein würde.

Das Verhalten dieser Substanz gegen das Chlor lässt keinen Zweifel, dass sie aus Wolfram, Natrium und Sauerstoff zusammengesetzt sei, und nach dieser Meinung rührt dann auch die Bildung einer merklichen Menge Wolframsäure von der Wirkung des Chlors her; so dass Wöhler angenommen hat, die drei Elemente sind als Wolframoxyd und Natriumoxyd mit einander verbunden. Wenn diese moleculäre Zusammensetzung angenommen wird, so ist nichts logischer, als die Analyse zu machen, wie sie Wöhler angestellt hat; denn nimmt man an, dass die zu analysirende Substanz aus zwei Oxyden zusammengesetzt sei, so genügt es, die Quantität eines dieser Oxyde zu kennen, um die vollständige Analyse zu haben. Die Substanz, die ich analysirte, war auf die von Wöhler selbst angegebene

Weise bereitet worden, nach welcher man nämlich bei Rothglühhitze einen Strom von trocknem Wasserstoffgas über doppeltwolframsaures Natron streichen lässt. Da sich hierbei neutrales wolframsaures Natron bildet, welches man durch Aussüssen nicht entfernen kann, so wendete ich alle angegebenen Vorsichtsmaassregeln an, um ein sehr reines Product zu erhalten, das alle die Eigenschaften hätte, die ihm zugeschrieben werden.

Folgendes sind die Details der Analyse, deren Gang, ich wiederhole es, derselbe ist, den Wöhler einschlug.

Alle Zahlen sind aus der Mittelzahl von drei Versuchen genommen, 0,861 Gr. Substanz wurden mit Schwefel in einem verschlossenen Porcellantiegel erhitzt. Nach dem Schmelzen hatte die Masse ein schwärzlich graues Ansehn, wie das einfach Schwefelwolfram und wog 0,970 Gr. (Der Unterschied zwischen der von mir und der von Wöhler gefundenen Gewichtszunahme beträgt 0,002 Gr.)

Ich behandelte diese Masse mit Königswasser, dampfte bis zur Trockne ab, zerrührte sie mit Wasser, und filtrirte. Was auf dem Filter blieb, wog nach dem Glühen 0,802 Gr. Diese Menge Wolframsäure entspricht 74,33 Gr. metallischem Wolfram auf 100 Theile der analysirten Substanz. Das von Wöhler aus der Wolframsäure gefundene metallische Wolfram entspricht 73,7 Gr. auf 100 Theile. Nun berechnete Wöhler, welcher die bei seiner Analyse gefundene Wolframsäure als 86,2 Wolframoxyd entsprechend betrachtete, das Natron aus dem Verlust, und findet dafür nothwendigerweise 13,8, woher die Formel $\dot{W}_2$ Na oder:

Wolframoxyd . . .	87,81
Natron . . .	12,19
	100,00.

Ich dagegen bestimmte das Natron als schwefelsaures und dampfte deswegen die Flüssigkeit ein, die ich von der Wolframsäure getrennt hatte, und glühte den Rückstand, ohne die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln zur Zerstörung des doppeltschwefelsauren Salzes, wenn sich etwa solches bilden sollte, zu verabsäumen. Das Product dieses Glühens betrug 0,139 Gr. schwefelsaures Natron, welches 0,052 Gr. Natrium, oder auf 100 Theile der analysirten Substanz 6,030 Natrium entspricht.

Zählt man die durch den Versuch erhaltenen Zahlen zusammen, und rechnet den Unterschied auf den Sauerstoff, so wird man die 0,861 Gr. der angewandten Substanz wiederfinden.

		Gefunden.			Berechnet.	
Wolframsäure	0,802=Wolfram	0,640	74,33=	W_3	3549,600	74,878
Schwefels.Natr.	0,159=Natrium	0,052	6,03=N		290,897	6,136
Sauerst.a.d.Verl.	=Sauerstoff	0,169	19,64=	O_9	900,000	18,986
		0,861	100,00		4740,497	100,000.

Hier ist ein kleiner Ueberschuss an Sauerstoff, diess rührt davon her, dass der ganze Verlust auf den Sauerstoff gefallen ist, der aus dem Unterschiede bestimmt wurde.

Wenn man von der empirischen Formel ($Na\ W_3\ O_9$) zur rationellen übergeht, da man eine Verbindung von Wolframsäure mit Natrium nicht annehmen kann, so wird man eine der beiden folgenden Formeln wählen müssen:

$$\dot{W}_2\ \ddot{W}\ \dot{Na}$$

$$W_2\ O_5 + W\ O_3,\ Na\ O,$$

die entweder einer Verbindung des intermediairen Oxyds und des wolframsauren Natrons, was wenig wahrscheinlich ist, entsprechen, oder besser einer Verbindung der Wolframsäure mit Wolframoxyd und Natron. Man kann dieses wolframsaure Salz auch als ein anderthalb basisches betrachten; denn das Verhältniss, welches zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basen Statt findet, ist wie $3:1\frac{1}{2}$, während bei den neutralen wolframsauren Salzen dieses Verhältniss 3:1 ist.

Es giebt ein Mittel, die Analyse dadurch zu controlliren, dass man die Menge Wasser wiegt, die sich bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf das doppeltwolframsaure Natron bildet. Die Formel, die ich aus meiner Analyse berechnete, unterscheidet sich von der Formel der der Einwirkung des Wasserstoffs unterworfenen Substanz nur durch 1 Atom neutrales wolframsaures Natron und 1 Atom Sauerstoff, welches durch den Wasserstoff entzogen wird, wie diess aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$2\ddot{W}_2\ \dot{Na} = \ddot{W}_2\ \dot{Na} + \ddot{W}\ \dot{Na} + O.$$

Wenn nun die Analyse genau ist, so muss das doppeltwolframsaure Natron, das man der Einwirkung des Wasserstoffs aussetzt, sein Gewicht nach Verhältniss des Sauerstoffs ver-

mindern, der sich in Wasser umwandelt. Ferner muss eine genaue Uebereinstimmung zwischen dem gebildeten Wasser und dem verschwundenen Sauerstoff Statt finden.

Ich bereitete mir das doppeltwolframsaure Natron auf die Art, dass ich Wolframsäure in geschmolzenes wolframsaures Natron that, ohne jedoch bis zu dem Sättigungspunct fortzufahren. Auf diese Weise erhielt ich eine Mischung von doppelt- und einfachwolframsaurem Natron. Mittelst siedenden Wassers trennte ich das neutrale Salz, wobei das doppeltwolframsaure in Gestalt von weissen, fettig anzufühlenden und im Wasser unlöslichen Blättchen zurückblieb. Es war wesentlich, dass das doppeltwolframsaure Salz keine freie Wolframsäure enthielte, denn würde diese durch den Wasserstoff reducirt, so fände eine Gewichtsvermehrung des gebildeten Wassers Statt, und alle Berechnungen würden dann fehlerhaft. Ich that nun eine bekannte Menge doppeltwolframsauren Natrons in eine gewogene Glaskugel, setzte diese Kugel auf einer Seite mit einem Apparat, woraus trocknes Wasserstoffgas entwickelt wurde, in Verbindung, auf der andern Seite mit einer Röhre, worin Chlorcalcium war, deren Gewicht ich kannte.

Erster Versuch.

2,508 Gr. doppeltwolframsaures Natron hinterliessen nach Einwirkung des Wasserstoffs 2,468 Gr.; das Salz hatte also 0,040 Gr. Sauerstoff verloren; die Gewichtszunahme des Chlorcalciums betrug 0,046 Gr., was 0,040 Gr. Sauerstoff entspricht.

Gefundene Differenz.	Berechnete Differenz.
0,040	0,038.

Zweiter Versuch.

4,624 Gr. doppeltwolframsaures Natron hinterliessen nach Einwirkung des Wasserstoffs 4,552 Gr., das Salz hatte also 0,072 Sauerstoff verloren. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciums betrug 0,083 Gr., was 0,073 Sauerstoff entspricht.

Gefundene Differenz.	Berechnete Differenz.
0,072	0,069.

Die zwischen den gefundenen und den berechneten Resultaten Statt findenden Differenzen sind so unbedeutend, dass diese zwei Versuche die Analyse nur bestätigen.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1) Dass es ein Wolframoxyd giebt, das seinen atomistischen Verhältnissen nach zwischen dem Oxyd und der Säure mitten inne liegt, so dass die Reihe der Sauerstoffverbindungen des Wolframs durch folgende Ordnung repräsentirt werden kann: 2, 2½, 3.

2) Dass es ebenfalls eine Chlorverbindung des Wolframs giebt, die zwischen der höchsten und niedrigsten Chlorverbindung liegt, und folglich die Reihe der Chlorverbindungen des Wolframs der Reihe der Oxyde analog ist.

3) Dass die Zusammensetzung der niedrigsten und höchsten Chlorverbindung so ist, wie man sie vermuthet hatte.

4) Dass das Product der Wirkung des Wasserstoffs auf das doppeltwolframsaure Natron nicht eine Verbindung des Wolframoxyds mit dem Natron ist, sondern wohl eine Verbindung der Wolframsäure mit Natron und Wolframoxyd.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber die Verbindung des Quecksilberchlorids mit dem Eiweiss,

von

LASSAIGNE.

(L'Institut 4e Année.)

Man weiss, dass Orfila über die Unlöslichkeit dieser Verbindung, in welcher die Eigenschaften des Sublimats untergegangen sind, zuerst 1813 bekannt machte, dass Eiweiss ein gewisses Gegengift dieses Quecksilbergiftes sei.

Wenn man, sagt Lassaigne die Eigenschaften dieser Verbindung studirt hat, so sind sie, vom chemischen Gesichtspuncte aus betrachtet, nicht stets dieselben. Die Erfahrungen, welche man in dieser Hinsicht gemacht hat, sind nicht häufig und bestimmt genug, dass man bereits über die wahre Zusammensetzung vergewissert wäre.

Einige Chemiker (Pelletan) haben angenommen, dass die Verbindung aus Calomel und Eiweiss gebildet wäre, woraus hervorgehen müsste, dass bei Berührung des Sublimats mit Eiweiss oder einer andern stickstoffhaltigen Substanz das Bichlorid einen Antheil Chlor verlöre und Chlorwasserstoffsäure gebildet würde, dass dann das Chlorür mit der stickstoffhaltigen Substanz eine in Wasser durchaus unlösliche Verbindung bilde.

Im Jahre 1822 wollte im Gegensatz hiermit Chantourelle zeigen, dass der Niederschlag durch Bichlorid und Eiweissstoff gebildet würde.

Diese verschiedenen Meinungen bestimmten den Verfasser, neue Untersuchungen anzustellen, um diese Streitfragen zu entscheiden. Die Resultate der Untersuchungen sind:

1) Der Eiweiss- und Faserstoff verbinden sich augenblicklich mit dem Bichlorid, ohne es zu zersetzen;

2) diese Verbindung hat die Eigenthümlichkeit, in der Kälte in alkalischen Jod-, Brom- und Chlorverbindungen auflöslich zu sein;

3) dass die Verbindung des Eiweissstoffes mit dem Bichlorid unter dem Namen: Chlorhydrargyrat des Eiweisses begriffen werden kann. Sie besteht aus 10 Atomen Eiweiss und 1 At. Sublimat;

4) dass die Auflöslichkeit der Eiweissverbindung in Salzwasser die Aufmerksamkeit der Aerzte auf sich ziehen müsse, damit sie bei Sublimatvergiftungen, nachdem sie Eiweiss mit Wasser gereicht haben, ein Erbrechen hervorrufen, damit nicht diese Verbindung in den Digestionsorganen zurück, und dem Salze der Nahrungsmittel ausgesetzt bleibe;

5) endlich kann die Eigenschaft des Faserstoffs und Eiweisses, sich mit dem Sublimate zu verbinden, zur Aufbewahrung anatomischer Präparate nützlich sein.

---

2) *Schleimäther.*

von

MALAGUTI.

(L'Institut.)

Dieser Aether ist fest, krystallisirt mit Leichtigkeit, schmeckt ein wenig bitter, schmilzt bei 158° und zersetzt sich allmählig bei dieser Hitze. Kaltes Wasser löst nur Spuren davon auf, aber er ist sehr löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Alkalien bilden daraus schleimsaure Salze und Alkohol. Er ist gebildet aus gleichen Atomen Aether und Schleimsäure, seine Formel ist $= (C_4 H_8 + H_2 O) + C_6 H_{10} O_8$. Malaguti erhielt diesen neuen Aether, indem er Schleimsäure in zwei Theilen der Schwefelsäure löste und mit Alkohol leicht gemischt, erhitzte. Der Aether bildete sich und wurde durch Wasser aus dieser Mischung niedergeschlagen. Man wusch ihn, löste ihn in wenigem siedendem Wasser und liess ihn nach dem Erkalten krystallisiren.

---

3) *Mannazucker im Stärkezucker,*

von

FREMY.

(L'Institut.)

Mehrere Chemiker und besonders Pelouze und Gay-Lussac haben das Dasein des Mannits im Syrup, der durch Gährung bereitet wird, dargethan, und man dachte allgemein, dass der Mannit das Product des Gährunsprocesses sei. Fremy bereitete mit Sorgfalt Stärkezucker nach der gewöhnlichen Art; einmal krystallisirt, behandelte er ihn mit Alkohol. Man weiss, dass dieser Zucker wenig in Alkohol löslich ist; wäre der Mannit im Zucker vorhanden, so müsste er sich auflösen, und wirklich erhielt Fremy durch Auflösen im kalten Alkohol und Verdampfen Krystalle von Mannazucker. Nach diesen Erfahrungen ist es wohl gewiss, dass der Mannit nicht ein Product der Gährung ist, wohl aber sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bildet.

Fremy beschränkt sich jetzt auf die Thatsache, ohne daraus Folgerungen zu ziehen, weil die nothwendigen Untersuchungen noch nicht beendet sind; er behält es sich für die Folge noch vor, diejenigen Umstände zu erforschen, die für die Mannitbildung wichtig sind und welche Menge aus dem Amylon erzeugt wird. Man sieht leicht ein, dass weil der Mannit nicht gährt, man denselben leicht aus dem gegohrenen Syrup ausziehen kann.

---

4) *Ueber Aether mit organischen nicht flüchtigen Säuren,*

von

GUÉRIN-VARRY.

(L'Institut.)

Indem ich die Einwirkung der Weinsteinsäure auf Alkohol von 95° in der Hitze und Kälte untersuchte, fand ich in beiden Fällen, dass sich eine neue Säure bildete, die ich Wein-Weinsteinsäure (Acide tartrovinique) nannte. Man bereitet sie, wenn man mit kohlensaurem Baryt die Flüssigkeit, die durch Sieden von Alkohol mit Weinsteinsäure erhalten wird, sättigt, das Salz dann durch Schwefelsäure zersetzt und dann dieselbe im trocknen luftverdünnten Raume abdampft. Biot versicherte, dass die in Wasser aufgelöste feste Säure, dem polarisirten Licht

ausgesetzt, mit weit mehr Kraft, als die reine Weinsteinsäure reagire, was zu beweisen scheint, dass eine andere Anordnung der Molecüle der Säure bei der Vereinigung mit Alkohol Statt finde.

Weinweinsteinsäure. Die Säure ist weiss, angenehm süss-säuerlich, krystalisirt in langen Prismen mit schiefer Grundfläche, brennt wie Alkohol und verbreitet einen Geruch wie Weinsteinsäure. Mit 40 Gewichtstheilen Wasser 10 Stunden gekocht, wird sie in Alkohol und Weinsteinsäure zerlegt. Der Hitze ausgesetzt giebt sie Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, flüchtiges Oel, und eine dem Brenzessiggeist ähnliche Flüssigkeit. In der Retorte bleibt Kohle, Brenzweinsteinsäure und eine ölige Substanz zurück. Sie fällt Barytwasser, der Niederschlag ist im Ueberschuss von Säure unlöslich. Strontianwasser wird nicht dadurch gefällt. Mit Kalkwasser giebt sie einen im Ueberschuss von Säure löslichen Niederschlag. Mit Kali oder Natron bildet sie keinen Niederschlag. Diese Eigenschaften unterscheiden sie von der Weinsteinsäure. Sie besteht aus $C_{12}\ H_{20}\ O_{12} = (C_8\ H_8\ O_{10}) + (C_4\ H_{10}\ O) + (H_2\ O)$.

Weinweinsteinsaure Salze. Alle diese Salze sind löslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol; ist er mit Wasser verdünnt, so lösen sie sich leicht. Im allgemeinen krystallisiren sie in schönen Formen, fühlen sich fast alle fettig an, brennen wie Alkohol.

Der Hitze ausgesetzt, schmelzen die Alkalisalze bei 190 — 215°, und zersetzen sich einige Grade höher schon. Bei der Zersetzung liefern sie Wasser, Alkohol, Essigäther, flüchtiges Oel, Kohlenwasserstoff und Kohlensäure; in der Retorte bleibt Kohle und brenzweinsteinsaures Salz, wenn die Hitze nicht zu sehr gesteigert wurde. Lange Zeit mit Wasser gekocht, zersetzen sie sich in Alkohol und saure Salze. Mit Kali bei 160 — 170° behandelt, entweicht Alkohol, Essigäther und ein sehr bitterer öliger Stoff.

Die Analysen dieser Verbindungen zeigen, dass man sie nicht als basische Salze des Alkohols betrachten darf. Mit Ausnahme des wasserleeren Silbersalzes haben alle andere Verbindungen Krystallisationswasser, das man unter der Glocke der Luftpumpe entfernen kann. In den neutralen Salzen verhält

sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 11:1. Ihres Krystallwassers beraubt, können sie betrachtet werden als bestehend aus 1 At. Aether, 1 At. Basis und 2 At. Säure, haben mithin eine ähnliche Zusammensetzung wie die weinschwefelsauren Salze nach Liebig und Marchand. Guérin-Varry untersuchte die Salze, von Baryt, Kali, Natron, Kalk, Kupfer, Zink, Silber und Ammoniak.

Paraweinweinsteinsäure (Acide paratartrovinique). Die Einwirkung der Paraweinsteinsäure auf Alkohol ist dieselbe wie die der Weinsteinsäure, und differirt nur durch ein Atom Wasser. Die Salze dieser Säure krystallisiren nicht so gut, wie die vorhergehenden.

Methylenweinsteinsäure, *Methylenparaweinsteinsäure* und ihre Salze. Der Verfasser wiederholte mit Holzgeist und den beiden Säuren die Untersuchungen, die er mit dem Alkohol angestellt hatte, und erhielt die genannten Säuren, deren Zusammensetzung und Salze vollkommen mit den vorigen Säuren und ihren Salzen übereinstimmten. Die Abhandlung wird mit folgenden Folgerungen geschlossen:

1) Weinsteinsäure und Paraweinsteinsäure verwandeln den Alkohol in die gleichnamigen Weinsäuren, den Holzgeist in die genannten Methylensäuren. Diese Umwandlungen geschehen gleich unter Mitwirkung der Wärme; auch bei gewöhnlicher Temperatur finden sie Statt.

2) Es besteht kein so grosser Unterschied wie man gewöhnlich denkt, zwischen dem Aetherbildungsvermögen der Weinstein-, Paraweinstein- und Schwefelsäure.

3) Die Aetherbildung aus Alkohol und Holzgeist findet allein durch die Säuren ohne Mitwirkung von Schwefelsäure Statt. Ich glaube, dass alle schwachen Säuren, wenn sie in Alkohol oder Holzgeist löslich sind, im Stande sind, Aether zu bilden, ohne dass man dazu der Einwirkung einer kräftigen unorganischen Säure bedarf.

4) Die krystallisirte Weinweinsteinsäure kann vielleicht dargestellt werden durch 2 Atome wasserleere Weinsteinsäure, ein Atom Aether und ein Atom Wasser, oder besser als ein Bitartrat des Aetherhydrats.

5) Krystallisirte Paraweinweinsteinsäure weicht von der Weinweinsteinsäure nur im Gehalt von 1 At. Wasser ab. Die Zusammensetzung und Sättigungscapacität ist bei beiden gleich.

6) Es ist zu bemerken, dass bei der Paraweinsteinsäure der Ueberschuss von 1 At. Wasser schon sehr bedeutend im polarisirten Lichte bemerkt wird.

7) Die Salze, welche Krystallwasser enthalten, verlieren es im luftverdünnten Raume. Im getrockneten Salze sind die Säuren gleich 2 Atomen wasserleerer Säure und 1 At. Aether. Sie weichen hierin nicht von den entsprechenden weinschwefelsauren Salzen ab, weil die Weinsteinsäure die Schwefelsäure ersetzt.

8) Methylenverbindungen entsprechen vollkommen den andern. Diese Resultate bestätigen, wenn es nöthig wäre, die Analogie zwischen Alkohol und Holzgeist, die durch Dumas und Péligot so schön nachgewiesen ist.

---

5) *Ueber Schwefelstickstoff,*

von

Gregory.

(L'Institut.)

Diese Substanz wird bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Ammoniak erhalten, ist fest, farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und krystallisirt in Würfeln. Sie zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, mit Kali oder Alkohol eine flüchtige schöne Purpurfarbe zu geben. Gregory fand sie bestehend aus:

92	—	93 Schwefel und
8	—	7 Stickstoff
100		100.

Organische Chemie.

Theorie der organischen Verbindungen,

von

AUG. LAURENT.

(Annales de chimie et de physique. T. LXI. p. 125.)

Indem ich die Formeln der Verbindungen des Doppeltkohlenwasserstoffs und Naphtalins verglich, wurde ich zu einer Theorie geführt, welche mir sehr geeignet schien, die beobachteten Thatsachen zu erklären. Die Entdeckung der Naphtalinsäure bestätigt sie zwar nicht allein, aber sie zeigte mir den Weg, dieselbe Erklärung auf die weniger bekannten organischen Verbindungen anzuwenden. In einer Reihe von Vorschlägen will ich meine Theorie entwickeln, werde sogleich einige Anwendungen machen, und am Ende eine Tabelle der organischen Verbindungen nach dieser Idee entwickeln.

1) Die Atome oder Molecüle verbinden sich, indem sie organische Verbindungen bilden, nach den einfachen Gesetzen, welche Gay-Lussac für die Gase aufgestellt hat, d. h. 1, 2, 3, oder 4 Atome, Molecüle oder Volumina eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers verbinden sich mit 1, 2, 3, 4, 5 Atomen, Molecülen oder Volumen eines andern einfachen oder zusammengesetzten Körpers.

2) Alle organischen Verbindungen sind vom Kohlenwasserstoff, dem Grundradicale, abgeleitet, welches zwar nicht mehr in der Verbindung besteht, aber doch darin repräsentirt ist durch ein von ihm abgeleitetes Radical, das dieselben Aequivalente wie das erstere enthält.

3) In diesen Kohlenwasserstoffverbindungen ist das Verhältniss der Zahlen der Atome des Kohlenstoffs zu denen des

Wasserstoffs wie $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_3$, $^2/_3$, $^2/_5$ u. s. w., d. h. in einem einfachen Verhältnisse.

4) Bildet man nach diesen verschiedenen Verhältnissen Reihen, so werden sich alle Kohlenwasserstoffverbindungen da hinein bringen lassen, allein in der Reihe selbst werden mehrere unter sich verschiedene Kohlenwasserstoffverbindungen sein, weil die Formel welche sie ausdrückt, vervielfacht sein wird durch 1, 2, 3, 4, 10 u. s. w.

5) Werden diese Kohlenwasserstoffverbindungen einer deshydrogenisirenden Kraft unterworfen, so verlieren sie allmählig ihren Wasserstoff, gewinnen aber dafür an gleichen Aequivalenten des der Einwirkung hydrogenisirenden Körpers, so dass, wenn man in irgend einem Zeitraume des die Zahl der übrigen Wasserstoffelemente und der substituiten Körper heraussucht, so wird dieselbe stets in demselben Verhältnisse zum Kohlenstoffe wie vorher stehen, d. h. in einem einfachen Verhältnisse.

6) Wird ein Theil des deshydrogenisirenden Körpers in Wasser umgebildet, oder in salpetrige Säure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., so entweichen diese oder bleiben mit dem neu gebildeten Radicale verbunden.

7) Das Grundradical und die abgeleiteten Radicale werden neutrale Körper, oder doch fähig sein, sich mit Säuren zu verbinden, so dass die Menge Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. s. w. in das Radical eintritt. Das Volumen von diesen wird zu dem Volumen des Körpers, mit dem es Salze bildet, in einem einfachen Verhältnisse stehen.

8) Wenn der deshydrogenisirende Körper, z. B. Sauerstoff, in eine Verbindung, aber nicht in das Radical eintritt, so wird sich eine Säure erzeugen. Wie gross auch die Menge des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und Sauerstoffs, die im Radicale zusammen treten, und wie klein auch die Menge des Sauerstoffs ausser dem Radicale sei, so hängt die Säurebildung nie vom Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zum Sauerstoff ab, sondern allein von der Stellung desselben.

9) Das Chlor und Brom bildet unter denselben Verhältnissen saure Chlor- und Bromverbindungen. Wasserstoff, wenn er in die Verbindung eintritt, aber allein und ausser dem Radicale, bildet eine Wasserstoffsäure oder eine Wasserstoffbasis.

10) Nimmt man (8 und 9), die Summe der Aequivalente

des Sauerstoffs, oder des Chlors oder Wasserstoffs, welche in der Säure vorhanden sind, so wird dieselbe mit der des Kohlenstoffs im einfachen Verhältnisse stehen. Vergleicht man aber die Aequivalente des Kohlenstoffs und die Summe der Aequivalente des Wasserstoffs und Sauerstoffs, oder des Chlors, welche im Radicale befindlich sind, so werden diese Zahlen stets in einem einfachen Verhältnisse sein, oder vielmehr das Volumen des Radicals wird mit dem Volumen des Sauerstoffs, Chlors oder Wasserstoffs, welches Säure bildete, in einem einfachen Verhältnisse, ähnlich dem Verhältnisse, welches in den Verbindungen des Schwefels, Stickstoffs u. s. w. mit dem Sauerstoff oder Wasserstoff besteht, stehen.

11) Wenn Chlor, Sauerstoff u. s. w. in der Verbindung vermehrt werden, sei es im Radicale als Salz, sei es ausser dem Radicale, so geht das Chlor in den Zustand der Chlorwasserstoffsäure über, der Sauerstoff aber, um Säure zu bilden, disponirt das Radical, sich in 2 oder 4 Theile zu theilen, so dass das Sättigungsvermögen des neuen Radicals ähnlich dem der Oxyde in den neutralen Salzen wird, und dass das Verhältniss des Volumens des Radicals zu dem Volumen des Sauerstoffs, welcher die Säure bildete, stets in den Grenzen einfacher Zahlen bleibt.

12) Chlor, Brom u. s. w. in einer Verbindung, aber ausser dem Radicale, bestehend, kann man mittelst der Hitze, der Alkalien oder anderer Agentien entfernen, nicht aber wenn sie mit dem Radicale verbunden sind.

Im Allgemeinen kann man alle die Körper, die nicht mit dem Radicale verbunden sind, oder doch wenigstens einen Theil derselben auf die Weise entfernen, dass man sie nicht ersetzt, oder dass man sie theilweise oder ganz durch Aequivalente ersetzt.

13) Entfernt man einen Theil des Kohlenstoffs aus einer Verbindung, so scheidet sie aus der Reihe aus, und enthält ein neues Radical, gehört dann zu einer andern Reihe, und hat keine Beziehung mehr mit den Verbindungen der ersten Reihe. Zerstört man diese nun wieder durch Kohlenstoffentziehung, so scheidet die neue Verbindung wieder aus dieser Reihe, um in eine dritte überzugehen. Selbst geht sie wieder in die erstere zurück, so nimmt sie eine niedere Stelle ein, und ist z. B. halbirt.

14) In einem gegebenen Körper, der nicht mehr sein Grundradical enthält, kann man dasselbe dadurch entdecken und ergänzen, dass man bei dem deshydrogenisirenden Körper, der mit dem Radical verbunden ist, den zuerst entfernten Wasserstoff ergänzt.

15) Es stellen die Vorschläge 11 und 13 die, von den Chemikern im Allgemeinen zur Umwandlung der Körper angewandten Mittel heraus, und zugleich dienen sie dazu, die Verbindungen immer mehr und mehr zu vereinfachen. Da indessen die Natur in den Pflanzen im umgekehrten Sinne wirkt, so zersetzen diese die Kohlensäure und halten den Kohlenstoff zurück.

Doppeltkohlenwasserstoff (Etherene).

Diese Verbindung gehört in die einfachste Reihe $C\ H_2$. Um ihr Volumen zu erfahren, muss man sie durch 2 vervielfachen. Ihre Verhältnisszahl wird durch 4 Volumen $= C_4\ H_8$ dargestellt. Diese Verbindung kann sich mit Wasser oder Säuren verbinden und bildet dann Salze, in denen gewöhnlich 1 Vol. des Radicals mit einem Volumen Säure verbunden ist. Im Alkohol finden wir die einfachsten Verhältnisse, desgleichen in allen Aetherarten $C_4\ H_8 + H_4\ O_2$.

Wird Alkohol mit Sauerstoff verbunden, so entsteht Acetal, ein neutraler Körper, dessen Formel ich schreibe: $C_4\ H_7\ O^1/_2 + H_2\ O$. Man sieht hier, dass das ursprüngliche Radical $C_4\ H_8$ ein halbes Aequivalent Wasserstoff verlor, und dafür $^1/_2$ Aequivalent Sauerstoff aufnahm. Da nun der Sauerstoff im Radical vorhanden ist, so kann die Verbindung nicht sauer sein.

Das Acetal bietet die nämlichen Verhältnisse wie der Aether dar, denn $C_4\ H_7 + O^1/_2$ verhält sich wie 1:1 und $C_4\ H_7\ O^1/_2 + H_2\ O$ verhält sich wie 2:1.

Das Acetal verliert durch Einwirkung des Sauerstoffs ein halbes Aequivalent Wasserstoff, und gewinnt ein halbes Aequivalent Sauerstoff um Aldehyd zu bilden. Dieses bezeichne ich mit der Formel $C_4\ H_6\ O + H_2\ O$. Man sieht, dass diese Verbindung neutral sein muss. Man findet darin dieselben Verhältnisse wie im Acetal.

Wird Aldehyd mit Silberoxyd in Berührung gebracht, so nimmt es Sauerstoff auf, ohne Wasserstoff zu verlieren, mithin muss die Verbindung sauer sein; wirklich erhält man auf

diese Art die Aldehydsäure, die die Formel $C_4 H_6 O + O$ erhält.

Diese Verbindungen nun, wenn sie sich immer mehr oxydiren, bilden endlich die Essigsäure $= C_4 H_6 O + O_2$. Aldehydsäure und Essigsäure bieten uns einfache Verhältnisse dar.

Doppeltkohlenwasserstoff verbindet sich mit dem Chlor und giebt die holländische Flüssigkeit $= C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$, welches einfache Verhältnisse darbietet, denn $C_4 H_6 + Cl_2$ verhält sich wie 1 : 1 und $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$ ebenfalls wie 1 : 1.

Der Platz, den $Cl_2 H_2$ in dieser Verbindung einnimmt, zeigt uns, dass man die Chlorwasserstoffsäure durch Kali entfernen kann, und dass das Chlor, welches mit dem Radicale verbunden ist, diesen Agentien widersteht.

Unterwirft man Kohlenwasserstoff einer energischen Sauerstoff- oder Chloreinwirkung, so bildet sich Ameisensäure oder Chloroform, welche ich darstelle durch:

$C_4 H_4 O_2 + O_4 =$ Ameisensäure

$C_4 Cl_8 + H_4 Cl_4 =$ Chloroform.

Wird aber das Sauerstoff oder das Chlor in der Verbindung vermehrt, so zwingt man das Radical, sich zu theilen, denn nach ihrem Sättigungsvermögen und nach der Dichtigkeit ihres Dampfes, müssen beide vorhergenannte Körper ausgedrückt werden durch:

$$C_2 H_2 O + O_2 \text{ und } C_2 Cl_4 + H_2 Cl_2.$$

Stets bieten sie die einfachsten Verhältnisse dar. Diese beiden Verbindungen gehen mit Verbindungen eines andern Kohlenwasserstoffs derselben Reihe eine Vereinigung ein; es beträgt jedoch die Verhältnisszahl nur die Hälfte dessen des Doppeltkohlenwasserstoffs. Diese Verbindung ist das Methylen. Ameisensäure entspricht der Essigsäure, und die Analogie lässt uns hoffen, dass man mit dem Methylen zwei Körper entdecken wird, die dem Aldehyd und der Aldehydsäure entsprechen.

Dumas und Péligot zeigten uns, dass das Methylen, wenn es der Einwirkung von Chlor oder Sauerstoff unterworfen wird, Ameisensäure und Chloroform giebt.

Endlich noch können alle diese genannten Körper durch Ueberoxydation in Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt werden. Die eine oder andere Verbindung enthält ein neutrales

Oxyd, das Kohlenoxyd nämlich. Ihre Formel wird ausgedrückt durch $C_2\ O_2 + O$ und durch $C_2\ O_2 + O_2$. Bei dieser letztern Verbindung sehen wir bei Vermehrung des Sauerstoffs das Radical sich von neuem theilen, denn $C_2\ O_2 + O_2$ sättigen 2 Atome Basis.

Das ursprüngliche Radical oder seine Substitute findet sich in 4 Theile getheilt und zu der möglichst einfachsten Verbindung vereinigt, nämlich zur Kohlensäure $= C^1/_2\ O$.

Ceten und Benzin, Faraday's Kohlenwasserstoff, Naphtalin und Paranaphtalin geben dasselbe Geschlecht von Verbindungen. Zu ihrer Aufklärung berufe ich mich auf die Arbeit, die ich über diesen Gegenstand bekannt gemacht habe und es wird leicht sein, dieselbe auf alle Vorschläge, die ich gemacht habe, anzuwenden.

Benzoyl.

Wir kommen jetzt zu einer Reihe von Verbindungen, von denen man das Radical nicht kennt; hier wenden wir das 14te Gesetz an.

Benzoyl, wie wir sehen, ist ein neutraler Körper $= C_{14}\ H_{10}\ O_2$ und nach Liebig und Wöhler das Radical der benzoësauren Verbindungen. Setzt man O_2 für das Aequivalent H_4 und nimmt man an, dass diess gleich ursprünglich geschehen war, so erhält man $C_{14}\ H_{14}$ als Grundformel. Das Verhältniss wie 1 : 1.

Das Benzoyl ist ein abgeleitetes Radical, welches sich mit Sauerstoff verbindet und Benzoësäure, mit Wasserstoff Benzoylwasserstoff oder besser Hydrobenzoësäure bildet; ich hoffe diess letztere später noch zeigen zu können.

In beiden Säuren hat man folgende Verhältnisse:

Benzoësäure $C_{14}\ H_{10}\ O_2$ und $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + O$

Benzoëwasserstoffsäure $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + H_2$.

Die andern Benzoylverbindungen bieten dieselben Verhältnisse dar.

Cinnamyl.

Mit dieser Verbindung verhält es sich wie mit dem Benzoyl. Dumas zeigte, dass das Cinnamyl ein dem Benzoyl analoges Radical sei und fand daher die Formel $= C_{18}\ H_{14}\ O_2$.

Setzt man für zwei Atome Sauerstoff = O_2 4 Atome Wasserstoff = H_4 und nimmt diess als in der Grundformel bestehend an, so erhält man C_{18} H_{18} als die Grundformel, gehört demnach derselben Reihe an, der das Benzoyl angehört = C H.

Aus diesem Radicale bildet sich die Zimmtsäure C_{18} H_{14} O_2 + O und der Cinnamyl- Wasserstoff = C_{18} H_{14} O_2 + H_2. Diese Wasserstoffverbindung kann vielleicht zwischen Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak gestellt werden, denn sie verbindet sich mit Säuren und Basen.

Viele Verbindungen haben bis jetzt durch ihre Umwandlung noch nicht so viel neue Körper gegeben, dass es möglich wäre, mit Gewissheit die Radicale, welche sie enthalten, zu bestimmen; ich will jetzt untersuchen, wie und unter welchen Verhältnissen man dieselben zu finden hoffen kann.

Nehmen wir z. B. die Bernsteinsäure, so hat die Formel = C_4 H_4 O_3, welche man auch folgender Maassen schreiben kann:

C_4 H_4 O_3 + O oder C_4 H_4 O + O_2.

Wir haben keinen Grund, das eine oder andere Radical lieber anzunehmen; aber da das benzoësaure, oxalsaure und zweifach benzoësaure Ammoniak drei Amide geben, welche die Radicale enthalten, so wird man gezwungen anzunehmen, dass das Radical der Bernsteinsäure sich im Succimid finde oder = C_4 H_6 O sei, und dass die Grundformel = C_4 H_8 sei. Indessen gewährt diese Analogie keine Sicherheit, weil das Naphtalimid mehr Sauerstoff als das Radical enthält.

Essigsäure, wenn sie Kohlenstoff verliert, bildet das Aceton. Dieser letztere Körper gehört nicht mehr der Reihe des Doppeltkohlenwasserstoffs an (Gesetz 13) und man kann ihn nicht als ein zweifach basisches Carbonat des Doppeltkohlenwasserstoffs bezeichnen.

Da das Aceton ein neutraler Körper ist, so kann seine Formel vielleicht aus einer der folgenden abgeleitet werden:

C_3 H_6 O,	abgeleitet von C_3 H_6
C_3 H_5 $O^1/_2$ + H $O^1/_2$	- - C_3 H_6
C_3 H_4 + H_2 O	- - C_3 H_4.

Herr Fremy zeigte, dass man ihm die Hälfte seines Sauerstoffs aus dem Zustande des Wassers nehmen könne; diess

ist bei der zweiten und dritten Formel durch den Versuch zu bestätigen.

Wird Aceton mit Chlorkalklösung behandelt, so verliert es den Kohlenstoff als Kohlensäure (Gesetz 13) und muss deshalb seine neue Reihe verlassen und, wie die Erfahrung lehrt, in seine alte Reihe zurückkehren, nämlich in die des Doppeltkohlenwasserstoffs, muss aber eine tiefere Stelle, nämlich in der Reihe $C_2 H_4$ einnehmen. Es bildet sich Chloroform, indem Kohlenstoff fortgeht und sich als Kohlensäure mit dem Kalke verbindet.

Folgende Formeln werden diess erläutern:

$C_3 H_4 + H_2 O$ = Aceton + $(Cl_{10} + H_2 O + 4 CaO$ = Chlorkalk?)

$C_2 Cl_2 + H_2 Cl_2$ = Chloroform + $3(Cl_2 Ca + H_2 O) + (CO_2 + CaO)$?

Der Camphor hat die Formel $C_{20} H_{32} O_2$; diess ist ein neutraler Körper, den man als ein Camphogen-Oxyd betrachten kann. Wenn diess so wäre, so würde der Camphor sauer sein müssen, weil die Formel = $C_{20} H_{32} + O_2$ sein könnte; aber weil er sich mit Säuren verbindet, so kann man ihn als ein Radical betrachten, oder wie das Hydrat eines Radicals und durch folgende Formeln bezeichnen:

$C_{20} H_{32} O_2$	abgeleitet von	$C_{20} H_{36}$
$C_{20} H_{30} O + H_2 O$	- -	$C_{20} H_{32}$
$C_{20} H_{28} + H_4 O_2$	- -	$C_{20} H_{28}$.

Die letztere Formel scheint deshalb sehr wahrscheinlich, weil Fremy bei der Destillation des Camphors mit Kalk, demselben mehr als ein Atom Wasser entziehen konnte und das Camphron erhielt, dessen Formel = $C_{20} H_{28} + \frac{2}{3} (H_2 O)$.

Es ist schwer, das Camphron rein zu erhalten, weshalb man wohl die Formel $C_{20} H_{28} + H_2 O$ oder $C_{20} H_{30} O$ annehmen und den Camphor der zweiten oder dritten Formel entsprechend, betrachten kann.

Der Camphor ist mit dem Caryophyllin isomerisch; ich werde zeigen, dass das letztere die Formel $C_{20} H_{30} O + H_2 O$ haben muss. Im Camphor müssen die Atome anders angeordnet sein und es bleibt uns nichts übrig, als die dritte Formel für ihn anzunehmen.

Im Nelkenöle findet man das Eugenin und Caryophillin; diese drei Substanzen sind von einem Kohlenwasserstoff gebildet, der der Formel $C_{20} H_{32}$ entspricht. Diese entspricht viel-

leicht der des Terpenthinöls, und indem man die drei Substanzen so entstehen lässt, dass sie Wasserstoff verlieren und dafür Sauerstoff aufnehmen, kann man sie durch folgende Formeln ausdrücken:

Eugenin	Nelkenöl	Caryophyllin
$C_{20}\ H_{24}\ O_4$	$C_{20}\ H_{24}\ O_4 + H_2\ O$	$C_{20}\ H_{30}\ O + H_2\ O.$

Ehe ich weiter fortfahre, will ich noch Folgendes bemerken: es ist zu bewundern, dass der Sauerstoff, dem man die Säuerung der Substanzen zuschreibt, in grossen Mengen in neutrale und nur in kleinen Mengen in saure Verbindungen eingehen kann, wie z. B. im Zucker, Gummi und im Kohlenoxyde eines Theils, in der Stearin- und Margarinsäure andern Theils. Ich glaube, dass diess, wie ich oben schon bemerkte, von der Stellung des Sauerstoffs in den Verbindungen abhängt. Stellt man den Zucker als Kohlensäure-Aether dar, so sieht man schon an dem Platze, den der Sauerstoff einnimmt, dass die Verbindung nicht sauer sein, selbst dass durch einen Ueberschuss an Kohlensäure, diese nie die analoge Rolle der Weinschwefelsäure spielen kann, dann nämlich würden die Zuckerarten weinkohlensaure Salze sein.

Die Stearinsäure und Margarinsäure haben folgende Formeln:

$$C_{70}\ H_{134}\ O_5 \text{ und } C_{35}\ H_{65}\ O_3.$$

Die erstere kann auch geschrieben werden: $C_{70}\ H_{134}\ O_3 + O_2$ und die zweite, wenn man für 65 H, 66 nimmt, durch: $C_{35}\ H_{66} + O$. Diese beiden Radicale sind von derselben Grundform einer sehr einfachen Reihe abgeleitet, nämlich von $C_{17}\ ½\ H_{35}$. 2 Atome überschüssiger Sauerstoff in der erstern und 1 At. in der zweiten Verbindung zeigen uns, dass die Verbindung sauer sein muss. Hieraus geht hervor, dass die Stearin- und Margarinsäure, deren Formeln so zusammengesetzt scheinen, nur durch die Vereinigung der Volumina in sehr einfachem Verhältnisse gebildet sind, denn:

$C_{70}\ H_{134} + O_3 = 1 : 1$ und $C_{70}\ H_{134}\ O_3 : O_3 = 2 : 1$

$C_{35}\ H_{66} + O_2 = 1 : 1$ und $C_{35}\ H_{66}\ O_2 + O = 2 : 1.$

Mit derselben Annahme kann man erklären, warum die Croconsäure, Honigstein- und Kleesäure, die weniger Sauerstoff wie die Kohlensäure haben, dennoch mächtiger sind wie diese; dieses ist den allgemeinen Regeln entgegen gesetzt.

Die Honigsteinsäure hat die Formel $C_4\ O_3$;
- Croconsäure - - $C_5\ O_4$.

Man kann die Formeln dieser 4 Säuren auf folgende Weise schreiben:

Kohlensäure	$C\ O$	O abgeleitet von C	H_2
Kleesäure	$C_2\ O_2 + O$	- -	$C_2\ H_4$
Honigsteinsäure	$C_4\ O_3 + O$	- -	$C_4\ H_4$
Croconsäure	$C_5\ O_3 + O$	- -	$C_5\ H_6$
	$C_5\ O_2 + O_2$	- -	$C_5\ H_4$.

Diese Formeln zeigen mit Bestimmtheit, dass diese Säuren nicht dasselbe Radical haben können. Die zweite Formel der Croconsäure zeigt, dass dieser Körper durch fortschreitende Oxydation der Naphtalinsäure dann erhalten werden kann, wenn sich das Radical der letztern in 2 Theile theilt. Die Einwirkung wird der ähnlich sein, welche bei der Umwandlung der Ameisensäure in Kohlensäure Statt findet, denn 1 Atom Naphtalinsäure $= C_{10}\ H_4\ O_2 + O_2$ giebt mit Sauerstoff $C_{10}\ H_4\ O_2 + O_2$ oder 2 Atome Croconsäure. Eben so giebt 1 Atom Ameisensäure $= C_2\ H_2\ O + O_2$ mit Sauerstoff $C_2\ O_2 + O_2$ oder 2 At. Kohlensäure.

Es bleibt mir nur noch zu erklären übrig, weshalb ich in der folgenden Tabelle für einige Zusammensetzungen gewisse Formeln lieber als andere angenommen habe; ich werde diess in den Anmerkungen am Schlusse der Abhandlung thun. In allen Fällen übrigens wird folgende Frage genügend sein: welches muss die Formel einer Verbindung sein, bei der man ihre Umwandlung in eine andere Verbindung, nach der Theorie der abgeleiteten Radicale erklären kann, oder bei welcher man ihre Bildung mit Hülfe des Radicals, aus dem sie entstand, nach derselben Theorie erklären kann? —

Erste Reihe $C^{1}/_{2}$ H.

Namen der Verbindung.	Radicale.	Säurebildend. Stoff.	Wasser, Säuren oder Basen.	Verhältniss der Volume. R.	A.	E.	Bemerkungen.
I. Ceten	$C_{32} H_{64}$		Grundform	4			
Cetenhydrat	– –		$H_4 O_2$	1		1	
Cetenschwefelsäure	– –		$2(S O_3 + H_2 O)$				
Cetenäther	– –		Aq	1		1	
II. Tetren	$C_8 H_{16}$		Grundform	4			(1)
Tetrenschwefelsäure	– –		$2(S O_3)$?				
Chlortetren	$C_8 H_{14} Cl_2$		$H_2 Cl_2$	1		1	
III. Etheren	$C_4 H_8$		Grundform	4			
Etherenhydr.	– –		$H_2 O$	2		1	
Etherenbihyd.	– –		$2(H_2 O)$	1		1	
Weinschwef.	– –		$2(S O_3 + H_2 O)$				
Wasserstoffsaure Aeth.	– –		$H_2 Cl_2, B_2 Cl_2$ u. s. w.	1		1	
Sauerstoffsaure Aether	– –		$A + H_2 O$	1		$1:1^{1}/_{2}$	
Rohrzucker	– –		$C_2 O_4 + 1^{1}/_{2} (H_2 O)$	4		4:3	Carbonat (2)
Traubenzuck.	– –		$C_2 O_4 + 3(H_2 O)$	2		2:3	– –
Mannazucker	– –		$C_2 O_3 + 3(H_2 O)$	2		2:3	Oxalat (2)
Salicin	– –		$C_8 H_6 O_3 + H_2 O$	1		1:1 $^{1}/_{2}$	Acetat (2)
Arabin	– –		$C_2 O_4 + H_2 O$	2		2:1	Carbonat (2)
Lactin	– –		$C_6 H_6 O_8 + 2(H_2 O)$				Mucat (2)
Olivil	– –		$C_{14} H_{10} O_3 + 3(H_2 O)$	2		2:3	Benzoat (2)
Acetal	$C_4 H_7 O^{1}/_{2}$		$H_2 O$	2		1	neutral
Aldehyd	$C_4 H_6 O$		$H_2 O$	2		1	–
Aldehydsäure	– –	O		4	1		
Essigsäure	– –	O_2		2	1		
Chlorwasserstoffäther	$C_4 H_8$		$Cl_2 H_2$	1			
Chloräther as	$C_4 H_6 Cl_2$			4			

Erste Reihe $C_{\frac{1}{2}}$ H.

Namen der Verbindung.	Radicale.	Säurebildend. Stoff.	Wasser, Säuren oder Basen.	Verhältniss der Volume. R.	A.	E.	Bemerkungen.
Chlorwasserstoffätheras	$C_4 H_6 Cl_2$		$Cl_2 H_2$	1			
Bromätheras	$C_4 H_6 Br_2$			4			
Bromwasserstoffätheras	$C_4 H_6 Br$		$Br_2 H_2$	1			
Jodätheras	$C_4 H_6 J_2$			4			
Jodwasserstoffätheras	$C_4 H_6 J_2$		$J_2 H_2$				
Chlorätheres	$C_4 H_4 Cl_4$						
Bromätheres	$C_4 H_4 Br_4$						
Bromwasserstoffätheres	$C_4 H_4 Br_4$		$Br_2 H_2$	1		1	
Sesquichlorid d. Kohlenst.	$C_4 Cl_8$	Cl_2		1	1		
Chlorid des Kohlenstoffs	– –						
Chloral	– –		$C_4 H_2 Cl_4 O_3 + H_2 O$				(3)
Bromal	$C_4 Br_8$		$C_4 H_2 Br_4 O_3 + H_2 O$				(3)
Jodal	$C_4 J_8$		$C_4 H_2 J_4 O_3 + H_2 O$				(3)
Chloressigsäure	$C_4 H_4 Cl_2 O$	O_2	$H_2 O$				(3)
IV. Methylen	$C_2 H_4$		Grundform	4			
Methylenhyd.	– –		$H_2 O$	2		1	
Meth. bihydrat	– –		$2(H_2 O)$	1		1	
Meth. schwefelsäure	– –		$2(S O_3 + H_2 O)$				
Wasserstoffsäure-Aeth.	– –		$Cl_2 H_2, Br_2 H_2$	1		1	
Sauerstoffsäure-Aether	– –		$Ac + H_2 O$	2		2:1	
Methylid	$C_2 H_2 O$		$H_2 O$				Unbek.
Ameisensäure	– –	O_2		2	1		
Chlorwasserstoffmethylen	$C_2 H_4$		$Cl_2 H_2$	1		1	

Erste Reihe $C_{\frac{1}{2}}$ H.

Namen der Verbindung.	Radicale.	Säurebildend. Stoff.	Wasser, Säuren oder Basen.	Verhältniss der Volume. R.	A.	E.	Bemerkungen.
Chloroform	C_2 Cl_4		Cl_2 H_2	1		1	
Bromoform	C_2 Br_4		Br_2 H_2	1		1	
Jodoform	C_2 J_4		J_2 H_2	1		1	
Radical der Kleesäure	C_2 O_2						Kohlenoxyd?
Kleesäure	– –	O		4		1	
Oxamid	– –		H_4 N_2				
Cyanogen	C_2 N_2			–	–		
Cyanwasserst.	– –	H_2					
Cyansäure	– –	O					
Kohlenoxyd	C O						
Kohlensäure	– –	O		2	1		
Harnstoff	– –		N_2 H_4				
Chloroxycarbonsäure	– –	Cl_2					
Anhang.							
Paraffin	C H_2						
Rosenöl	– –						
Süsses leichtes Oel	– –			–	–		
Süss. schweres Oel	– –						
Stearinsäure	C_{70} H_{134} O_3	O_2		2	1		
Margarinsäure	C_{35} H_{66} O_2	O		2	1		
Roccellsäure	C_{16} H_{32} O	O_2					
Capronsäure	C_{12} H_{20} O_2	O					
Fuselöl	C_{10} H_{20}		H_4 O_2	–	–		
Pfeffermünzöl	C_{10} H_{18} O	H_2					Wasserstoffver.?
Valeriansäure	C_{10} H_{18} O_2						
Phocensäure	C_{10} H_{16} O_2	O					

Zweite Reihe $^5/_2$ $C_2{}^1/_2$ H_2.

Namen der Verbindung.	Radicale.	Säurebildend. Stoff.	Wasser, Säuren oder Basen.	Verhältniss der Volume. R.	A.	E.	Bemerkungen.
I. Paranaphtalen	$C_{30}H_{24}$		Grundform	4			
Paranaphtales	$C_{30}H_{16}O_4$						neutral
II. Naphtalen	$C_{20}H_{16}$			–	–		
Naphtalinschwefels.	– –		2(S O_3)	–	–		
Chlornaphtalas	$C_{20}H_{14}Cl_2$			–	–		
Chlorwasserstoff-Chlorn.	$C_{20}H_{14}Cl_2$		Cl_2 H_2	– 1	–	1	
Bromnaphtalas	$C_{20}H_{14}Br_2$			–	–		neutral
Naphtalas	$C_{20}H_{14}O$			–	–		
Nitronaphtalas	– –		N_2 O_3				
Unbekannt	C_{10} H_8		Grundform	4			
Chlornaphtales	C_{10} H_6 Cl_2			–	–		
Parachlorür des vorigen	– –			–			
Chlorwasserstoff-Chlorn.	– –		Cl_2 H_2	1			
Bromnaphtales	C_{10} H_6 Br_2						
Nitronaphtales	C_{10} H_6 O		N_2 O_3				
Chloronaphtalos	C_{10} H_4 Cl_4						
Perchloronapht.(ose)	– –	Cl_4	Cl_2 H_2	1	1	1	
Chlorwasserstoff Bromn.	C_{10} H_4 Br_4		Cl_2 H_2	1		1	
Naphtalinsäure	C_{10} H_4 O_2	O_2		2	1		
Naphtalimid	– –	O	N H				
Croconsäure	C_{10} O_6	O_2					?

Dritte Reihe $\frac{1}{1}$ C H.

Namen der Verbindung.	Radicale.	Säurebild. Stoff.	Wasser, Säuren oder Basen.	Verhältniss der Volume R.	A.	E.	Bemerkungen.
I. Cinnamen	$C_{18} H_{18}$		Grundform	4			unbek.
Cinnamyl	$C_{18} H_{14} O_2$						–
Zimmtöl	– –	H_2		2	1		
Zimmtsäure	– –	O		4	1		
Chlorocinnos	$C_{18} H_8 Cl_6 O_2$	Cl_2		2	1		
Salpetersaur. Zimmtöl	$C_{18} H_{14} O_2$	H_2	$N_2 O_5$	–	–		
Chlorwasserstoffs. dtto.	– –	H_2	$Cl_2 H_2$	2	1	2	
Cinnamylwasserst. Amm.	– –	H_2	$N_2 H_6$	2	1	2	
II. Benzogen	$C_{14} H_{14}$		Grundform	4			unbek.
Columbin	$C_{14} H_{12} O$		$H_2 O$	2		1	
Benzoyl	$C_{14} H_{10} O_2$						neutral
Bittermandelöl	– –	H_2		2	1		
Benzoësäure	$C_{14} H_{10} O_3$	O		4	1		
Chlorbenzoyl	– –	Cl_2		2	1		
Brombenzoyl	– –	Br_2		2	1		
Jodbenzoyl	– –	J_2		2	1		
Cyanbenzoyl	– –	Cy_2		2	1		
Schwefelben.	– –	S		4	1		
Benzamid	– –		$N_2 H_4$				
Benzimid	– –		N H				
III. Benzen	$C_{12} H_{12}$		Grundform	4			
Nitrobenzid	$C_{12} H_{12} O$		$N_2 O_3$				
Sulfobenzid	– –		$S O_2 + H_2 O$				
Chlorobenzon	$C_{12} H_6 Cl_2$		$Cl_6 H_6$	2		3	
Anhang.							
Anisöl	$C_{20} H_{20}$		$H_4 O_2$			1	

Vierte Reihe $\frac{1\frac{1}{2}}{2}$ C $1\frac{1}{2}$ H_2.

Unbek. Radic.	$C_3 H_4$						
Aceton	$C_3 H_4$		$H_2 O$				

Namen der Verbindung.	Radicale.	Säurebildend. Stoff.	Wasser, Säuren oder Basen.	Verhältniss der Volume. R.	A.	E.	Bemerkungen.
Metaceton	$C_3 H_4$		$H O^1/_2$				
Chloraceton	$C_3 H_2 Cl_2$		$H_2 O$				
Unbek. Radic.	$C_{40} H_{64}$		Grundform	4			
Copaivasäure	– –	O_4		1	1		(4)
Pininsäure	$C_{40} H_{62} O$	O_3		4	3		(4)
Sylvinsäure	$C_{40} H_{60} O_2$	O_2		1	1		(4)
I. Camphen	$C_{20} H_{32}$		Grundform	4			
Camphenhyd.	– –		$4(H_2 O)$	1		2	
Sesquihydr. d. Camphens	– –		$6(H_2 O)$	4		3	
Chlorwasserstoff-Camph.	– –		$Cl_2 H_2$	1		1	
Caryophyllin	$C_{20} H_{30} O$		$H_2 O$	2		1	
Eugenin	$C_{20} H_{24} O_4$						
Nelkenöl	$C_{20} H_{24} O_4$		$H_2 O$	2		1	
II. Citren	$C_{10} H_{16}$						
Chlorwasserstoff-Citren	– –		$Cl_2 H_2$	1		1	
III. Copaivaöl	– –						
Chlorwasserstoff-Cop.	– –		$Cl_2 H_2$	1		1	
Fünfte Reihe $^5/_7$ ($C_5 H_7$).							
Camphor	$C_{20} H_{28}$		$H_4 O_2$	1		1	
Camphron	– –		$^2/_3 (H_2 O)$	3		1	
Chlorwasserstoff-Camphor	– –		$Cl_2 H_2 + H_8 O_2$	1		1:1	
Camphornitrat	$2(C_{20} H_{28})$		$N_2 O_5 + H_8 O_4$				
Camphoroxalat							

Anmerkungen.

1) Gasförmiges Bicarburat Faraday's wird Tetren genannt, weil sein Aequivalent = 4 × 4 ist.

2) Thénard reiht folgende Körper nach ihren Eigenthümlichkeiten und ihrer Zusammensetzung in eine Classe: Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit, Arabin, Milchzucker, Olivil und Salicin. Wir wissen bereits, dass einige unter ihnen als Kohlenwasserstoffverbindungen mit Säuren dargestellt werden können; ich habe gefunden, dass wir es bei den andern Körpern ebenfalls können. Die Formeln, die ich gegeben habe, sind nicht etwa ein Spiel des Zufalls, denn die Körper haben analoge Eigenschaften und die meisten unter ihnen können sich in einander umwandeln, denn z. B. Rohrzucker und Arabin geben Traubenzucker, dieser kann sich in Mannit verwandeln und alle geben mit Salpetersäure, Kleesäure.

Ich habe den Milchzucker durch Schleimsäure – Aether dargestellt, woraus sehr leicht die Umwandlung desselben in Schleimsäure durch Salpetersäure erklärt wird. Es ist zwar wahr, dass ich annahm, die gewöhnliche Formel enthalte 2 Atome Wasserstoff zu viel, aber die Rechnung weicht nicht sehr von den Resultaten der Hypothesen ab, denn:

	$C_{14}\ H_{18}\ O_{10}$	und $C_{14}\ H_{20}\ O_{10}$ geben
Kohlenstoff	40,7	40,5
Wasserstoff	6,0	6,5
Sauerstoff	53,3	53,0
	100,0.	100,0.

Ich stelle das Olivil als Benzoëäther dar und es ist merkwürdig, dass sich diese Substanz im Olivengummi mit Benzoësäure findet. Die Formel, die ich dafür annahm, differirt nur um $\frac{1}{100}$ von Pelletier's Analyse.

3) Ungeachtet der scheinbaren Zusammengesetztheit der Formeln des Chlorals, Bromals und Jodals zeigte ich, dass sie sehr einfach sind und völlig mit der Substitutionstheorie und der der abgeleiteten Radicale übereinstimmen, so wie auch mit ihrer Bereitung und ihren Eigenschaften.

Ich stelle das Chloral als eine Verbindung des Chlorkohlenstoffs mit einer unbekannten Säure dar und nenne diese Chloressigsäure; sie wird am besten durch Essigsäure ausgedrückt,

die 4 At. Wasserstoff verlor und dafür 4 At. Chlor aufnahm. Dumas, der die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure untersuchte, bemerkte, dass sich Chlorwasserstoff entwickelte und erhielt einen neuen krystallisirten Körper, dessen Zusammensetzung sich der des Chloralhydrats annäherte. Chlor kann mit Essigsäure folgende Reaction bilden:

$$C_4 H_6 O_3 + H_2 O + Cl_8 = (C_4 H_2 Cl_4 O_3 + H_2 O) + (Cl_4 H_4)$$

Essigsäure. Chloralsäure.

Vergleicht man die Formel der Chloressigsäure mit der des Chloralhydrats, so findet man, dass sie sich annähern:

$C_4 H_4 Cl_4 O_4$ und $C_4 H_6 Cl_6 O_4$

Chloressigsäure. Chloralhydrat.

Man erhält das Chloral aus Chlor und Alkohol, aber es bildet sich vorher Essigäther, man kann, wenn man will, annehmen, dass sich auch Aldehyd - Aether bildet. Ich theile die Einwirkung wie folgt in mehrere Abtheilungen:

2 At. Alkohol $= (C_4 H_8 + H_2 O) + (C_4 H_8 + H_6 O_3)$;
mit Chlor bildet sich Aldehyd - Aether;

1) $(C_4 H_8 + H_2 O) + (C_4 H_6 O + O + H_2 O)$
mit mehr Chlor entsteht Essigäther;

2) $(C_4 H_8 + H_2 O) + (C_4 H_6 O + O_2)$
mit mehr Chlor kann man Chloressigäther haben;

3) $(C_4 H_8 + H_2 O) + C_4 H_2 Cl_4 O + O_2)$
mit mehr Chlor erhält man endlich Chloral;

4$(C_4 Cl_8 + H_2 O) + (C_4 H_2 Cl_4 O + O_2)$
Chloral mit Kali und Wasser giebt:

$(C_4 Cl_8 + H_4 Cl_4) + (C_4 H_4 O_2 + O_4)$.

Diess sind 2 At. Chloroform und 2 At. Ameisensäure und ergänzen sich gegenseitig. Endlich wandelt sich Chloroform in Ameisensäure um, indem es Cl_4 gegen $H_2 O$ umtauscht und $H_2 Cl_2$ gegen O_2.

4) Die Copaivasäure, Silvin und Pininsäure haben dieselbe Formel und Sättigungscapacität, $C_{40} H_{64} O_4$.

Die drei berechneten Analysen gaben folgende Zahlen, die wenig unter sich und mit den Resultaten des Versuchs differiren:

C_{40} 79,2	C_{40} 79,5	C_{40} 79,7
H_{64} 10,3	H_{62} 10,0	H_{60} 9,8
O_4 10.2	O_4 10,4	O_4 10,5
99,7.	99,9.	10,0,0.

Unorganische Chemie.

I.

Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchloride und Oxyde,

von

Dr. Robert Kane.
Professor zu Dublin.

Erster Abschnitt.

Von der Einwirkung des Ammoniaks auf Doppeltchlorquecksilber.

Die von einer sehr frühen Periode her der ausgezeichneten Wirkung des Ammoniaks auf Sublimat geschenkte Aufmerksamkeit hat zu eben so zahlreichen als interessanten Thatsachen verholfen; allein es herrscht zwischen den ausgezeichnetsten Chemikern, welche sich mit der Aufklärung dieses Gegenstandes beschäftigt haben, in den quantitativen Angaben zu wenig Uebereinstimmung, als dass nicht eine neue mit Fleiss und Gründlichkeit geführte Untersuchung desselben nothwendig erscheinen sollte, ehe man zu irgend einer richtigen Folgerung schreiten darf. In den chemischen Lehrbüchern wird Theorie als ausgemachte Wahrheit hingestellt, obgleich, wie wir finden werden, es letzterer an aller Begründung mangelt, wie denn auch jeder Analytiker in seinen Schriften eine andere Hypothese seiner Erfindung vorgebracht hat.

Man kann Ammoniak auf doppelte Weise auf Doppeltchlorquecksilber einwirken lassen: einmal, indem man das Gas unmittelbar über trocknes Bichlorid hinstreichen lässt, ein ander Mal, indem man die Lösungen von Ammoniak und Sublimat mit einander vermischt. Die Reaction, welche auf ersterem

Wege erfolgt, ist nur von Grauvelle und Rose *) untersucht, die der letztern Methode hingegen mit einem Eifer verfolgt worden, wie man ihn auf Erforschung weniger Körper verwandt hat. Fourcroy's **), Hennell's ***), Guibourt's †), Soubeiran's ††) und Mitscherlich's †††) Aufsätze liefern Beweise, mit welcher Theilnahme die Chemiker das Wesen dieser Körper zu ergründen strebten; aber wenn man die unvereinbaren Abweichungen in ihren Resultaten, und die falsche Deutung, die manche unter ihnen erfuhren, betrachtet, so kann man auf der andern Seite als eben so erwiesen annehmen, dass ein verborgener Irrthum hier obwalte und neue Untersuchungen wünschenswerth sind, in denen jener aufgesucht, gefunden und vermieden werde.

Mit dem weissen Präcipitate, welchen man durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu Doppeltchlorquecksilberlösung darstellt, werden wir den Anfang machen, als einer Substanz, mit deren Geschichte gleich von vorn herein bekannt zu sein, das Studium der übrigen, wie wir finden werden, ausnehmend erleichtert.

§. 1. Vom weissen Quecksilberpräcipitate.

Bekannt ist, dass durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu Sublimatlösung, ein milchweisser Niederschlag erhalten wird, der in Wasser unlöslich, Eigenschaften besitzt, die hier um so eher eine Erwähnung verdienen, je mehr manche in der Folge zu beschreibenden Versuche in ihnen ihre Begründung finden.

Dieser Niederschlag ist unmittelbar nach der Darstellung milchweiss, sehr klümpigt, sich nur langsam absetzend und hat ganz das Aussehn der Alaunerde. Hat man sehr heisses Wasser zu seiner Bereitung angewandt, oder ihn sehr viel gewaschen, so nimmt er, seine weisse Farbe verlierend, eine gelbe Fär-

*) Poggendorff's Annalen der Physik B. XCI.

**) Journal de l'Ecole polytechnique. Vol. VI. p. 312.

***) Quarterly Journal of Science. Vol. XVIII. p. 291.

†) Journal de Pharmacie. Vol. VI.

††) Journal de Pharm. Vol. XII, 24; Annales de Chimie. Vol. XXXVI. p. 220.

†††) Poggendorff Vol. XXXV. p. 410.

bung an; wenige Minuten in der Flüssigkeit gekocht, wird er gänzlich zerlegt und in ein canariengelbes, sehr schweres und körniges Pulver verwandelt. Dieses weisse Präcipitat ist als solches vollkommen unlöslich in Wasser, und wenn es zufällig eine scheinbare Löslichkeit zeigt, so rührt diess daher, dass es zerlegt wird und das eins oder das andere seiner Elemente neue Verbindungen eingeht. In einer gläsernen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhre erhitzt, zersetzt es sich vollständig in der Rothglühhitze, und entwickelt eine Mischung von Ammoniak und Stickstoff, etwas Wasser, während sich Calomel sublimirt, meistens geschwärzt durch Ammoniak, von dem es indessen leicht befreiet werden kann.

Der weisse Präcipitat löst sich leicht in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure. Wird er mit einem Alkali, wie mit Kali, Natron, Kalk oder Baryt gemischt, so wird Ammoniak frei, während die Masse eine gelbliche Farbe annimmt; indessen ist die Zersetzung niemals vollständig. Die wahre Natur der entstandenen Producte werden wir hernach untersuchen; hier stehe nur die Bemerkung, dass kein Ueberschuss des Alkalis allen Ammoniak aus der Verbindung auszutreiben vermag.

Setzt man zum weissen Präcipitate eine Lösung von Jodkalium, so fällt ein rothes Pulver nieder, während viel Ammoniak frei wird. Das Pulver ist ein Doppeltjodquecksilber und die Flüssigkeit enthält freies Kali, aller Ammoniak aber entweicht. Schwefelbaryum in Lösung erzeugt eine ähnliche Zersetzung, indem nämlich aller Ammoniak frei wird und alles Quecksilber sich als Doppeltschwefelquecksilber absetzt.

Um für die Untersuchung der weisse Präcipitat in hinlänglicher Reinheit zu erhalten, muss man einige Vorsichtsmaassregeln anwenden, deren Vernachlässigung viel Verwirrung in den Resultaten zu Wege gebracht hat, da die verschiedenen Chemiker ganz abweichende Producte analysirt haben. Zu einer kalten Lösung von Quecksilberchlorid setze man Ammoniakflüssigkeit in sehr geringem Ueberschuss; das Ganze bringe man auf ein Filtrum und lasse so viel von der Flüssigkeit als möglich abfliessen, ehe man abzuspülen versucht. Alsdann spüle man es behutsam mit gerade so vielem destillirtem Wasser ab, als nöthig ist, die obige Flüssigkeit von der Masse zu entfernen, jedoch mit Vermeidung alles Ueberschusses, da selbst durch

kaltes Wasser leicht einige Theile sich zersetzen, und die milchweisse Farbe des Pulvers verloren geht.

Nachdem ich durch sorgfältige Wiederholung oben angegebener Methode ein möglichst reines Product erhalten, fing ich an, es zu analysiren. Indessen halte ichs für rathsam, ehe ich in das Detail meiner eigenen Versuche eingehe, und die Resultate angebe, zu welchen sie mich geführt haben, eine tabellarische Uebersicht von den analytischen Angaben anderer Schriftsteller voraufzuschicken, um meinen Lesern zu zeigen, wie wenig sich bis dahin das Licht unserer Wissenschaft über diesen Gegenstand verbreitet hatte. Ich führe nur die quantitativen Angaben an, ohne Rücksicht auf die Theorien, zu denen nach Verschiedenheit jener ihre Verfasser verführt wurden, und gebe die wahren Mengen Chlor, Quecksilber und Ammoniak an, so wie sie aus den Producten der Experimentalversuche erhalten wurden.

Verfasser.	Quecksilber.	Chlor.	Ammoniak.
Fourcroy *)	74,1	13,2	6,03
Hennell **)	74,24	13,14	6,31
Mitscherlich ***)	76,37	13,82	7,1
Guibourt †)	78,31	13,31	4,45
Soubeiran ††)	82,1	7,8	5,3.

Man sieht leicht die Unmöglichkeit ein, aus einem solchen Chaos irgend eine allgemeine Formel für die Zusammensetzung des weissen Präcipitats abzuleiten. Indem ich mich aber an den Versuch wagte, einen Grundsatz aufzufinden, durch welchen ich hier Licht und Ordnung hinein brächte, vertraute ich in meiner Aussicht eines glücklichen Erfolges auf die Mehrzahl der Versuche, welche ich anstellen wollte; denn wenn ich gleich wusste, dass mir mehr als irgend einem jener Chemiker, deren misslungene Bestrebungen ich oben angeführt, die Gefahr drohte, unrichtige Resultate zu erhalten, so schmeichelte ich mir dennoch, die Irrthümer durch die Menge der herausgebrachten Facite zu verbessern, und dadurch, dass die Anga-

*) Leopold Gmelin's Handbuch.

**) Quaterly Journal of Science.

***) Poggendorff, Vol. LXXXV.

†) Aufgeführt von Thénard im Traité elementaire.

††) Journal de Pharmacie, Vol. XII.

ben selbst Resultate nach verschiedenen Grundsätzen angestellter Verfahrungsweisen wurden, es sehr unwahrscheinlich zu machen, dass ein und dasselbe Versehn Alles verderben konnte. Demnach werde ich der Reihe nach die Resultate jeder nach einer verschiedenen Methode angestellten Analyse angeben:

A. Wenn eine Lösung von Quecksilberchlorid durch Ammoniak niedergeschlagen wird, so enthält die Flüssigkeit kein Quecksilber, wohl aber noch Chlor in Menge. Alles Quecksilber des Sublimats ist im weissen Präcipitate enthalten, indess ein Theil Chlor ausgetrieben, in der Lösung als Ammoniaksalz zurückbleibt. Es leuchtet ein, dass sich auf diesem Grundsatze eine Verfahrungsart bauen lässt, um den Betrag an Quecksilber und Chlor im weissen Präcipitate zu bestimmen, und von dieser ward demzufolge zuerst Gebrauch gemacht.

Hundert Gran Quecksilberchlorid wurden in kaltem Wasser aufgelöst, die Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser abgespült. Darauf ward das Präcipitat sorgfältig getrocknet und gewogen; die zu dem Spülwasser gegossene Flüssigkeit ward durch Salpetersäure sauer gemacht und mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt; das demnach niederfallende Silberchlorid ward auf ein gewogenes Filtrum gebracht und seiner Quantität nach bestimmt. Auf diesem Wege wurden folgende Resultate erhalten:

Versuche.	Präcipitat.	In der Flüssigk. enthaltenes Chlor.
I.	91,3	12,9
II.	92,4	13,3
III.	92,9	13,15
IV.	95,4	12,7
V.	93,4	12,95
Das Mittel	93,1.	13,00.

Nun enthalten aber 100 Gran Quecksilberchlorid

Quecksilber 74,09
Chlor 25,91,

demnach betrug die Quantität des in der Flüssigkeit enthaltenen Chlors unstreitig die Hälfte von dem im Quecksilberchlorid enthaltenen, und wir erhalten durch dieses Verfahren in 93,1 weissen Präcipitats:

Quecksilber	74,09
Chlor	12,91,

oder in hundert Theilen:

Quecksilber	79,57
Chlor	13,87.

B. Wird weisser Präcipitat erhitzt, so erhält man, ausser einem luftförmigen Körper und Wasserdunst, das Quecksilber und das Chlor als Ganzes zu Calomel verbunden. Dieser Befund, welcher die in den voraufgehenden Versuchen entdeckte Verwandtschaft zwischen den Quecksilber- und Chlormengen bestätigt, giebt Mittel an die Hand, die wahre quantitative Zusammensetzung zu bestimmen, und man machte bei nächster Gelegenheit davon Gebrauch. Die Operation wurde folgender Maassen angestellt. Man bediente sich einer kleinen mit einer Röhre versehenen Retorte, und zuweilen einer engen Röhre, an deren einem Ende ein kleiner Kolben angeblasen und die alsdann sorgfältig tarirt ward. In diese schüttete man demnächst so viel weissen Präcipitats, als nöthig war, den Kolben zur Hälfte auszufüllen, das Ganze wurde hierauf gewogen; die Zunahme zeigte die Quantität des zur Anwendung gekommenen weissen Präcipitats an. Der Kolben wurde nun erhitzt und die Röhre selbst so lange erwärmt, bis alles Wasser ausgetrieben worden, das sich im Halse des Apparats abzusetzen strebte, doch suchte man sich vor jedem Verlust an Calomel zu sichern. Wenn das letztere sich vollständig sublimirt hat, so ist es insgemein dunkel gefärbt, zeugend von dem Contact mit freiem Ammoniak; allein lässt man die Röhre abkühlen und der atmosphärischen Luft freien Zutritt, so erhält man, bei einer abermaligen Erhitzung des Calomels, dasselbe endlich vollkommen weiss. Der Apparat wurde hierauf wieder gewogen, der Verlust von dem grössern Gewichte gab den Betrag der flüchtigen Bestandtheile, der Ueberschuss über die Tara das Gewicht des Calomels an, woraus die Quecksilber- und Chlormengen berechnet werden konnten. Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Methode:

Angest. Versuche.	Angewendetes Material.	Calomel.	Calomel.
I.	20,42	18,95	92,80
II.	19,42	18,07	93,53
III.	12,14	11,28	92,91
IV.	14,71	13,79	93,68.

Diese so übereinstimmenden Resultate geben uns als eine Mittelzahl von hundert Theilen weissen Präcipitats 92,98 Calomel an, welches dann enthält:

Quecksilber	79,14
Chlor	13,84.

C. Um den Werth des Quecksilbers auch durch Reduction herauszubringen, ward das gewöhnliche Verfahren befolgt. Das weisse Präcipitat nämlich, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wurde durch eine Lösung von Zinnchlorür niedergeschlagen; das Quecksilber darauf in der Kälte getrocknet, betrug in hundert Gran weissen Präcipitats bei einem Versuche 77,3, und bei einem andern 78,1, die Mittelzahl von 77,7 p. C. gebend.

D. Es wurden 105,40 weissen Präcipitats in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Flüssigkeit mit dem Vierfachen ihres Volumens Wasser verdünnt, alsdann Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis der entstehende Niederschlag vollkommen schwarz ward, und sich mit Leichtigkeit absetzte, darauf das Ganze auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit destillirtem Wasser ausgespült.

Das Spülwasser nebst der Flüssigkeit wurde vorsichtig zur Trockenheit abgedampft und der Rückstand gewogen. Das Ergebniss war folgendes:

Filtrum und Schwefelmetall	143,58 Gran		
Filtrum	48,35 –		
Doppeltschwefelquecksilber		95,23 Gran	
bestehend aus Quecksilber	82,17 –		
Schwefel	13,06 –		
Ferner Salmiak		23,59 –	
bestehend aus Chlorwasserstoffsäure	16,04 –		
Ammoniak	7,55 –		

oder von 100 Theilen weissen Präcipitats:

Quecksilber	77,96
Ammoniak	7,16.

E. Kali und Kalk kann man zur Bestimmung des Ammoniaks im weissen Präcipitate nicht anwenden, da nur die Hälfte des Ammoniaks auf diese Weise ausgeschieden wird. Als Zugabe zu der in D. angewendeten Methode, welche vielleicht die beste ist, nahm man auch zu folgenden Mitteln seine Zuflucht:

a) 100 Gran weissen Präcipitats wurden in eine Flasche

gethan und eine Lösung von Schwefelbaryum darauf getröpfelt; aus der Flasche führte ein befestigtes Rohr in einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten grossen Ballon. Durch Anwendung der Hitze ward das Ammoniak zugleich mit vielem Wasser übergetrieben, worauf dann die im Ballon enthaltene Flüssigkeit zur Trockniss abgedampft wurde. Das zurückgebliebene Salmiak betrug 21,57 Gran, bestehend aus:

Chlorwasserstoffsäure	14,85
Ammoniak	6,72.

b) 100 Gran weissen Präcipitats, die auf dieselbe Weise mit Jodkalium behandelt worden, gaben Salmiak 19,83, bestehend aus:

Chlorwasserstoffsäure	13,50
Ammoniak	6,33.

F. In allen bis jetzt erschienenen Theorien über die Zusammensetzung des weissen Präcipitats, wird der Sauerstoff als ein in so beträchtlicher Menge vorhandener Bestandtheil dieses Präparats aufgeführt, dass im Allgemeinen die Quantität desselben wohl ausreichen möchte, den ganzen Quecksilbergehalt zu oxydiren. Die bisher durch meine Versuche erhaltenen Resultate, schienen dem Gedanken an so vielen Sauerstoff keinen Raum zu gewähren, und ich versuchte deshalb, mir durch directe Versuche eine Kenntniss von der vorhandenen Menge dieses Elements zu verschaffen. Der Grundsatz, von dem ich Gebrauch machte, war folgender: Wenn weisser Präcipitat erhitzt wird, erhält man Ammoniak, Stickstoff, Wasser und Calomel, aber kein freies Oxygen; demnach hat aller in der Substanz enthaltener Sauerstoff auf Kosten des Ammoniaks Wasser gebildet. Ich beschloss, dieses Wasser aufzufangen, und nach seinem Gewichte die im weissen Präcipitate vorhandene Sauerstoffmenge zu bestimmen.

Es ward eine kleine Retorte aus starkem Glase, von 0,2 bis 0,3 Cubikzoll Inhalt, und deren Hals gegen zwei Zoll Länge hatte, geblasen. Hiermit wurde aufs genaueste ein kleines Rohr befestigt, das bald trocknen Kalk, bald geschmolzene Pottasche enthielt, und durch eine enge Mündung mit der pneumatischen Quecksilberwanne communicirte, die Retorte sorgfältig gewogen, und der weisse Präcipitat hineingebracht, alsdann das Ganze gewogen und danach die Menge des angewendeten

Stoffes bestimmt; die ausgetrocknete Röhre wurde auch sorgfältig gewogen, und nach Zusammenstellung des Apparats liess man die Retorte so lange erhitzen, bis Chlor und Quecksilber sich ganz als Calomel sublimirt hatten. Das Wasser wurde vollständig aus dem Retortenhals ausgetrieben, und ging in das mit Kalk oder Pottasche gefüllte Rohr über, wo es zurückblieb. Der Stickstoff und das Ammoniak wurden in einer über Quecksilber aufgestellten Flasche gesammelt.

Nach Beendigung der Operation wurde die Retorte gewogen, der Rückstand war Calomel, der Verlust Wasser, Stickstoff und Ammoniak; eben so wurde das Rohr gewogen; die Zunahme an Gewicht gab die Menge des gebildeten Wassers an. Die Mischung der Gase wurde nach Druck und Temperatur berechnet und durch Wasser analysirt.

Erster Versuch.

Retorte und Stoff . .		99,93
Retorte		77,72
Weisser Präcipitat	22,21	
Rohr mit Kalk vorher .		269,00
Rohr mit Kalk nachher .		269,22
Condensirtes Wasser	0,22.	

Wegen eines Statt gehabten Zufalles waren die Berechnungen für die Menge des Calomels und der Gasarten unnütz.

Zweiter Versuch.

Retorte und Stoff . .		85,25
Retorte		64,78
Weisser Präcipitat	20,47	
Retorte und Sublimatrückstand		84,22
Retorte		64,78
Sublimatrückstand	19,44	
Rohr mit Kalk vorher .		268,72
Rohr mit Kalk nachher .		268,86
Condensirtes Wasser	0,14.	

Das auf mittlere Temperatur und mittlern Luftdruck reducirte Gasgemisch betrug 4,24 Cubikzoll, von denen 2,67 vom Wasser absorbirt wurden. Von dem Uebrigbleibenden war 0,23 die atmosphärische Luft des Apparats. Demnach erhielt man:

	Cubikzoll.		
Ammoniak	2,67	an Gewicht	0,488 Gran
Stickstoffgas	1,34		0,404 „

Aber der sublimirte Rückstand an Calomel war dunkel gefärbt durch die Absorption von Ammoniak; deshalb musste des ersteren Mengenangabe durch Abzug des Ammoniakgehalts berichtigt, und dieser zu dem wirklich erhaltenen Ammoniak addirt werden. Nun haben wir aber gezeigt, das 100 weissen Präcipitats 92,28 Calomel liefern; deshalb hätten 20,47 liefern sollen 19,135, welche 0,305 Ammoniak absorbirten.

Stellen wir diese Angaben zusammen, so erhalten wir:

Calomel	19,135	20,472.
Stickstoff	0,404	
Ammoniak	0,793	
Wasser	0,140	

Wir halten es für unnöthig, die genaue Beschreibung aller andern auf ähnliche Weise angestellten Versuche zu geben, und begnügen uns mit Aufführung der Resultate.

Der dritte Versuch lieferte von 12,14 weissen Präcipitats:

Calomel	11,280	12,14.
Stickstoff	0,310	
Ammoniak	0,470	
Wasser	0,080	

Der vierte Versuch lieferte 18,07 Calomel; aber da einiges Gas beim Umsetzen einer Flasche verloren gegangen war, so konnte die Stickstoff- und Ammoniakmenge nicht bestimmt werden; das austrocknende Rohr hatte nicht merklich an Gewicht gewonnen.

Es ist übrigens nicht nöthig, die obigen Resultate zur Berechnung der Chlor- oder Quecksilberbestandtheile zu benutzen, da wir dieselben schon aus einfachern, und deshalb Irrthümern weniger unterworfenen Versuchen entnehmen können. Der Unterschied ist indessen sehr geringfügig. Stellen wir aber nun die Menge des gebildeten Wassers folgendermaassen zusammen:

Versuch.	Stoff.	Wasser.	Wasserprocente.
1	22,21	0,22	0,990
2	20,47	0,14	0,684
3	12,14	0,08	0,658
4	19,42	0,00	0,000.

Demnach beträgt der Gewinn an Wasser in p. C. 0,583, wovon aber ein Theil wahrscheinlich der hygrometrischen Feuchtigkeit oder der unvollkommenen Austrocknung des Präcipitats angehört.

Um das Ammoniak zu bestimmen, müssen wir das Stickstoffgas in Ammoniak verwandeln, und dasselbe zu dem wirklich gewonnenen hinzurechnen; auf diese Weise finden wir:

Der 2te Versuch giebt 1,282 oder 6,26 p. C.
- 3te - - 0,845 - 6,96 -

Diess giebt einen Gehalt von 6,61 p. C. Ammoniak.

Zählen wir nun alle analytischen Mengenangaben für den weissen Präcipitat auf, so haben wir:

Versuch.	Quecksilber.	Chlor.	Ammoniak.	Wasser.
A.	79,57	13,87		
B.	79,14	13,84		
C.	77,70			
D.	77,96		7,16	
E.			6,53	
F.			6,61	0,583,

und wir erhalten zum Schluss die Mittelzahlen für

Quecksilber . .	78,60
Chlor . . .	13,85
Ammoniak . .	6,77
Wasser . . .	0,58
Verlust . . .	0,20
	100,00.

Die Theorie, welche die Mehrzahl der Chemiker vom weissen Präcipitate gegeben hat, lässt es bestehen aus einem Atome Quecksilberoxyd mit einem Atom Ammoniaksalz verbunden. Diese auf Fourcroy's und Hennell's Versuche gestützte Ansicht giebt folgende Zahlenverhältnisse:

1 Atom	Quecksilber . .	202,8 oder	74,46
2 -	Sauerstoff . . .	16,0 -	5,88
1 -	Chlorwasserstoffsäure	36,42 -	6,29
1 -	Ammoniak . .	17,15 -	13,37
		272,37	100,00.

Die Falschheit dieser Theorien wird hinlänglich durch den grossen Unterschied in der Bestimmung des Quecksilbers erwiesen. Fourcroy's Resultate gehören einer ältern Zeit an, so dass sie nothwendig die Unvollkommenheiten des damaligen analy-

lischen Verfahrens theilen müssen, und Hennells Angaben sind offenbar sehr flüchtig abgefasst. Er behauptet, eine dem atomistischen Verhältnisse sehr nahe kommende Quecksilbermenge erhalten zu haben, giebt aber nicht die wirklich erhaltene Zahlengrösse an; deshalb darf man seiner aufgestellten Theorie kein unbedingtes Vertrauen beimessen. Ueberdiess ist es schlechterdings unmöglich, dass sich im weissen Präcipitate eine so grosse Procentmenge (5,88) Sauerstoff finden sollte. Meine eigends auf diesen Gegenstand gerichteten Versuche reichen hin, diese Behauptung zu entkräften.

Ein anderer Umstand, welcher die Unrichtigkeit der gewöhnlichen Theorie über diesen Körper darthut, ist die Thatsache, dass 100 Quecksilberchlorid nur 93,1 Product liefern; nach Hennell's Ansicht sollten es 99,5 weissen Präcipitats sein; denn

1 Atom Quecksilber	202,80	geben 1 At.	Quecksiber		202,80
2 - Chlor	70,84	2 -	Sauerstoff		16,00
	273,65	1 -	Chlorwasserstoffs.		36,42
		1 -	Ammoniak		17,15
					272,37.

Der Irrthum in solchen Analysen geht offenbar aus der Unterlassungssünde hervor, dass man den weissen Präcipitat nicht so lange auszutrocknen versucht hat, bis er an Gewicht zu verlieren aufhörte.

In der schon angeführten Schrift nimmt Georg Mitscherlich die eben beschriebene Hypothese an, und hat durch dieses Verfahren grosse Verwirrung angerichtet. Er giebt der hypothetischen trocknen Salzsäure den Namen Chlorwasserstoffsäure und seine Formel lautet $(N_2 H_6 + Cl_2) + Hg O_2$. Diess beweisen die Zahlengrössen für Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak, 10,7 und 7,1, welche nach seiner Behauptung Salmiak (trocknes) bilden. Um nun seine in obiger Tabelle aufgeführte Mengenangabe für Chlor zu erhalten, so musste ich zu seiner Chlorwasserstoffsäure die Hälfte Sauerstoff hinzurechnen, welche er dem Quecksilberoxyd giebt. In der That stürzt eine genaue Prüfung seiner Analyse eben die Hypothese um, mit der man sie übereinstimmend hielt, denn:

Trockne Chlorwasserstoffsäure	10,7	Quecksilber	76,37
Sauerstoff	3,12	Chlor	13,83
		Ammoniak	7,10
lässt nur Raum für			97,29.

2,71 p. C. Sauerstoff zur Oxydation der ganzen Quecksilbermenge übrig.

Da mir nicht vergönnt war, Guibourt's Schrift einzusehen, so kann ich von seinen Ansichten und Resultaten nur danach sprechen, wie Thénard *) und andere Schriftsteller auf ihn verweisen. Er betrachtet den weissen Präcipitat zusammengesetzt aus Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd und Ammoniak, und stellt die Formel auf:

$$(3(2Ch + Hg) + 2(NH_3) + (3Hg + 2NH_3),$$

was eine Procentberechnung giebt von:

Quecksilber	78,71	
Chlor	13,78	100,00.
Sauerstoff	3,10	
Ammoniak	4,41	

Hier stimmen Quecksilber und Chlor ziemlich genau mit meinen Angaben überein, während hingegen die Ammoniakmenge nur die Hälfte beträgt. Ich halte es daher für wahrscheinlich, dass Guibourt sich zur Bestimmung des Ammoniaks des Kalis bediente, und die Zersetzung für vollständig hielt, wie sie auch insgemein beschrieben wird, und von mir selbst anfangs angesehn ward. Um aber Gründe für die Vermuthung, dass Guibourt's Irrthum hieraus entsprang, beizubringen, werde ich jetzt zunächst einen meiner frühesten, bei dieser Gelegenheit gemachten Versuche beschreiben.

100 Gran weissen Präcipitats wurden mit einer sehr concentrirten Auflösung gemischt in einer Flasche, aus der ein befestigtes Rohr in einen Kolben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure führte. Die Flasche ward erhitzt, bis das meiste darin befindliche Wasser überdestillirt war. Die im Kolben enthaltene Flüssigkeit ward alsdann zur Trockniss abgedampft und lieferte 11,5 Gran Salmiak, bestehend aus:

Salzsäure	7,84
Ammoniak	3,66.

Setzen wir voraus, dass der Verlust Sauerstoff ist, wie man's insgemein bei Analysirung dieser Substanzen bisher that, so hätten wir das Resultat:

*) Traité elementaire de Chimie.

Quecksilber	78,60	
Chlor	13,85	100,00.
Ammoniak	3,66	
Sauerstoff	3,89	

Diese Resultate stimmen zu genau mit einander überein, als dass man verkennen könnte, auf welche Weise Guibourt's in Bestimmung der Chlor- und Quecksilberbestandtheile unverbesserliche Analyse, dennoch fehlerhaft wurde, indem er das Ammoniak nur fast zur Hälfte seines eigentlichen Betrages reducirte.

Später werde ich noch auf die Ursachen zurückkommen, welche den Irrthum in Soubeiran's Analyse erzeugten, für den Augenblick müssen wir dieselben übergehen, da er offenbar einen vom weissen Präcipitate ganz verschiedenen Körper analysirte.

Die einfachste Ansicht, welche man von dem Chlorgehalt dieser Substanz aufstellen kann, ist unstreitig die Voraussetzung, dass Chlor sich mit der Hälfte Quecksilber zu Sublimat (Quecksilberchlorid) verbindet; ja, diess ist beinahe die einzig mögliche Ansicht. In welchem Zustand befindet sich alsdann aber das übrige Quecksilber? Wir können es für oxydirt halten und das Oxyd mit dem Ammoniak verbunden, also folgende Formel gebend: $(2Cl + Hg) + (\ddot{H}g + 2(N\,H_3)$ und folgende Zahlenanordnung:

2	Atome	Quecksilber	405,60	oder	77,00
2	-	Sauerstoff	16,00	-	3,04
2	-	Chlor	70,84	-	13,45
2	-	Ammoniak	34,30	-	6,51
			526,64		100,00.

Diess stimmt genau mit Mitscherlich's und auch mit einigen meiner eigenen Analysen überein. Nichts destoweniger weicht es von den Mittelzahlen meiner Resultate in den Quecksilber- und Chlor-, und besonders in den Sauerstoffmengen ab. Diese Hypothese nimmt 3,04 p. C. Sauerstoff in der Verbindung an, das ich überhaupt nicht als Bestandtheil nachweisen konnte und welches die relativen Quantitäten der übrigen Elemente auszuschliessen scheint. Man muss daher versuchen, ob nicht ein anderes Verfahren in der Anordnung angemessener ist.

Nach Dumas's Untersuchungen über Oxamid, Benzamid u. a. können durch Einwirkung des Ammoniaks auf ein Oxyd

Wasser, und eine Verbindung des Körpers NH_2 mit der Basis des Oxyds gebildet werden. Wenn wir uns nun vorstellen, dass diess beim weissen Präcipitate Statt gefunden hat, so würden wir die Formel $(2Cl + Hg) + (2NH_2 + Hg)$ erhalten, was giebt:

Hg	202,80	oder	79,73
Cl	35,42	-	14,93
NH_2	16,15	-	6,34
	254,37		100,00.

Und diese Verbindung würde durch Zersetzung 6,73 p. C. Ammoniak geben.

Ich wünschte nicht, mich zu sehr der Meinung hinzugeben, dass der weisse Präcipitat eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Doppeltquecksilberamid ist, obgleich die Unmöglichkeit, durch Versuche Sauerstoff in diesem Stoffe nachzuweisen, es äusserst wahrscheinlich macht. Ausserdem scheint auch die Zerlegung des weissen Präcipitats durch Jodkalium die Annahme zu rechtfertigen, dass das Quecksilber nicht oxydirt ist, da rothes Quecksilberoxyd Jodkalium nicht zersetzt. Was die andere Theorie anlangt, so ist jetzt mit einem Male Alles klar; nämlich:

$$4[J + K] + [(2Cl + Hg) + (2NH_2 + Hg) = 2(2J + Hg) + 2(Cl + K) + 2(NH_2 + K)$$

$$\text{und } 2(NH_2 + K) + 2H = 2K + 2NH_3.$$

Die Frage, ob Ammoniak durch Einwirkung auf metallische Oxyde Wasser und metallische Amide bildet, ist eine der interessantesten und soll jetzt untersucht werden; aber trotz der Wichtigkeit, welche die eben beschriebenen Resultate auf die Frage haben, wünsche ich dennoch nicht zu einem positiven Schlusse eher zu gelangen, als bis ich denselben auf eine festere Grundlage gestellt habe. Das Atomengewicht des Quecksilbers ist so bedeutend, und übertrifft so sehr das der übrigen Bestandtheile, dass kleine Abweichungen in ihren Mengen allerdings noch in die Grenzen eines nothwendigen Irrthums fallen müssen; und deshalb will ich die beiden Erklärungen noch lassen, bis ich durch Versuche über die Zusammensetzung eines Metalles von kleinerer Verbindungszahl Gelegenheit haben werde, sie in einem bedeutendern Maasse abweichen zu sehen.

Zum Schlusse wiederhole ich: der weisse Präcipitat liefert nach den mittleren Angaben meiner Analysen:

Quecksilber. . .	78,60	100,00
Chlor	13,85	
Ammoniak . . .	6,77	
Hygrometrisches Wasser } Verlust und Sauerstoff }	0,78	

und wir haben zwei Formeln, deren Angaben sich ziemlich genau diesen Mengen anschliessen, nämlich:

I.		II.	
$2(Cl + Hg) + (2N H_2 + Hg)$,		$(2Cl + Hg) + (2N H_3 + Hg)$,	
was giebt:		was giebt:	
Hg	79,73	Hg	77,00
Cl	13,93	Cl	13,45
$N H_2$	6,34	$N H_3$	6,51
	100,00.	O	3,04

Wenn gleich keine von beiden ausser den Grenzen der Zulässigkeit liegt, so neigt sich die Wagschale der Wahrscheinlichkeit doch auf die Seite der erstern.

§. 2. Von dem durch Einwirkung des Wassers auf weissen Präcipitat gebildeten Pulver.

Es ist insgemein von den chemischen Schriftstellern behauptet worden, dass durch Einwirkung vieles siedenden Wassers der weisse Präcipitat vollständig zerlegt werde, indem rothes Quecksilberoxyd zurückbleibe. Was mich anlangt, so konnte ich diesen Erfolg niemals erhalten; aber da mir die Statt findende Reaction als durchaus abgeschlossen und in ihren Ergebnissen zu verschiedenen Malen immer als dieselbe erschien, so fühlte ich mich bewogen, sie genauer zu untersuchen.

Wenn weisser Präcipitat in Wasser gekocht wird, so wird er in ein schweres canariengelbes Pulver verwandelt, das schnell zu Boden fällt.

Dieses Pulver ist nicht ganz unlöslich in Wasser; erhitzt entwickelt es Ammoniak, Stickstoff, Wasser und es sublimirt eine Mischung aus Calomel und metallischem Quecksilber; es löst sich leicht in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure. Alkalien scheinen fast keine Wirkung auf dasselbe zu haben, ausser dass seine Farbe etwas weniges verändert wird; mit Jod-

kalium zusammengebracht, wird Ammoniak frei und ein braunes Pulver gebildet. Auf diese Reaction werde ich nachher noch zurückkommen. Um nun die Zusammensetzung dieses gelben Pulvers zu bestimmen, wurden folgende Versuche angestellt:

A. 100 Theile Quecksilberchlorid wurden in Wasser aufgelöst und Ammoniak in Ueberschuss hinzugesetzt. Die Masse ward nicht kalt filtrirt, sondern gekocht, bis der lichtweisse Niederschlag in ein hellgelbes, schweres Pulver verwandelt war; dieses wurde alsdann abfiltrirt und der Menge nach bestimmt. Die Flüssigkeit und das Spülwasser wurden durch Salpetersäure sauer gemacht, mit Silbernitrat versetzt und das niedergeschlagene Silberchlorid von dem so bestimmten Quecksilberchlorid abgezogen. Die Flüssigkeit enthielt noch eine sehr geringe Spur Quecksilber. Mehrere Versuche wurden nach diesem Plane angestellt, deren Resultate man in folgender Tabelle aufgestellt findet.

100 Theile Quecksilberchlorid gaben:

Versuche.	Gelbes Pulver.	In der Flüssigkeit enthaltenes Chlor.
I.	83,5	19,25
II.	83,3	18,50
III.	84,7	18,90
Mittelzahl	83,83	18,89.

Nun enthalten 100 Sublimat

Quecksilber 74,09
Chlor 25,91,

daher sehen wir, dass das Quecksilberchlorid drei Viertel seines Chlors eingebüsst hat, während das zurückbleibende Viertel und alles Quecksilber in das gelbe Pulver eingingen. Wir haben daher in 83,83 Theilen desselben:

Quecksilber 74,09
Chlor 71,02,

oder in 100 Theilen:

Quecksilber 83,381
Chlor 8,374.

B. Wenn weisser, schon zubereiteter Präcipitat mit Wasser gekocht wird, so erhält man ein ähnliches gelbes Pulver, und in der überstehenden Flüssigkeit entdeckt man nur Chlorammonium. Da wir nun eine sehr genaue Kenntniss von der

Zusammensetzung des weissen Pulvers haben, so können wir von dieser Zersetzung Gebrauch machen, um das Wesen des gelben Products zu ergründen.

100 Theile weissen Präcipitats wurden so lange in Wasser gekocht, bis sie vollständig in das gelbe Pulver verwandelt waren. Die Flüssigkeit, welche ganz neutral war, wurde sauer gemacht und das aufgelöste Chlor als Silberchlorid niedergeschlagen, aus dem jenes seiner Quantität nach durch Rechnung gefunden ward. Folgende Tabelle giebt die Resultate der auf diese Weise geleiteten Versuche an.

100 Theile weissen Präcipitats gaben:

Versuch.	Gelbes Pulver.	Chlor in der Flüssigkeit enthalten.
I.	90,00	5,93
II.	88,50	6,50
III.	90,30	6,40
Mittelzahlen	89,60	6,29.

100 weissen Präcipitats enthalten aber:

Quecksilber 78,60
Chlor 13,85.

Deshalb enthalten 89,60 von dem gelben Pulver:

Quecksilber 78,60
Chlor 7,56.

Und 100 Theile enthalten:

Quecksilber 87,95
Chlor 8,44.

C. 100 Gran weissen Präcipitats wurden so lange in Wasser gekocht, bis sie vollständig zerlegt waren; das gebildete gelbe Pulver wog 91,15 Gran, die Flüssigkeit wurde vorsichtig zur Trockniss abgedampft und gab 10,23 Chlorammonium, bestehend aus:

Chlor 6,76
Wasserstoff 0,19 } 10,23.
Ammoniak 3,28

Folglich haben wir durch diesen Versuch für die Bestandtheile des gelben Pulvers erhalten:

Quecksilber 86,23
Chlor 7,77
Ammoniak 3,83.

D. Es ist schon bemerkt worden, dass dieses Pulver durch Erhitzung in Ammoniak, Stickstoffgas, Wasser, Calomel und

Quecksilber aufgelöst wird; da ich nun gefunden hatte, dass, wenn man diesen Versuch mit einer sehr kleinen Retorte anstellt, das Wasser und die Gase ohne irgend einen merklichen Verlust der andern Bestandtheile entfernt werden könnten, so bemühte ich mich, auf diesem Wege die Chlor- und Quecksilbermengen zu ermitteln. Zur Erreichung dieses Zweckes ist eine höhere Temperatur erforderlich, als für die entsprechende Analyse des weissen Präcipitats, und man muss den Quecksilberdampf auf das sorgfältigste zu condensiren suchen. In jeder andern Beziehung war aber die Ausführung dieselbe, und folgende Tabelle liefert die Resultate:

Versuch.	Quecksilbermenge.	Sublimirter Rückstand.	Sublimirter Rückstand von 100 Theilen.
I.	14,30	13,37	93,50
II.	19,65	18,53	94,30
III.	23,72	22,35	94,23
		Mittlere Procentzahl	94,01.

Aus diesem Resultate können wir leicht die im Rückstand enthaltenen Chlor- und Quecksilbermengen berechnen, denn nehmen wir:

m = Rückstand = 94,01
x = Chlormenge
y = Quecksilbermenge
a = Atomengewicht des Chlors = 35,42
b = Atomengewicht des Quecksilbers = 202,8,

so ist (I) $x = m - y$

und (II) $\frac{x}{y} = \frac{a}{2b}$ nach anderm Verfahren;

folglich $\frac{m-y}{y} = \frac{a}{2b}$; folglich $2b\,m = (a + 2b)\,y$

folglich $y = \frac{2\,b\,m}{a + 2b}$.

Auf solche Weise finden wir in 100 gelben Pulvers enthalten:

Quecksilber 86,46
Chlor 7,55.

E. 105,28 Gran gelben Pulvers wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die hernach etwas verdünnte Lösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Das

vollständig geschwärzte Schwefelmetall wurde auf ein gewogenes Filtrum gesammelt, und die Flüssigkeit zur Trockniss abgedampft und das rückständige Chlorammonium gewogen.

Das Filtrum und Schwefelmetall	126,71
Filtrum	23,00
Daher das Schwefelquecksilber	103,71, bestehend aus:
Schwefel	14,22
Quecksilber	89,49.

Das Chlorammonium wog 12,86 Gran, und bestand daher aus:

Chlor	8,50
Wasserstoff	0,24
Ammoniak	4,12.

Folglich bestand das gelbe Pulver aus:

in 105,28 Theilen.		in 100 Theilen.	
Quecksilber	89,49	Quecksilber	85,00
Ammoniak	4,12	Ammoniak	3,91.

Stellen wir diese verschiedenen Resultate zusammen, so haben wir:

Versuch.	Quecksilber.	Chlor.	Ammoniak.
A.	88,381	8,374	
B.	87,95	8,44	
C.	86,23	7,77	3,83
D.	86,46	7,55	
E.	85,00		3,91,

und nehmen wir die mittlere Gewichtszahl von allen, so erhalten wir für die Zusammensetzung dieses gelben Pulvers:

Quecksilber	86,80	100,00.
Chlor	8,03	
Ammoniak	3,87	
Sauerstoff und Verlust	1,30	

Bei den Versuchen A und B ging eine geringe Menge gelben Pulvers, in Folge seiner nicht vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser, verloren. Diese Menge variirt, wie ich Grund habe zu glauben, von einem bis zwei p. C., und nach der berechneten Mittelzahl werden die Quecksilber- und Chlorbestandtheile höher, als sie in jenem Verhältnisse vorkommen, angegeben. Soweit mir ein Urtheil zusteht, so halte ich sie, in Betracht aller bei den Experimenten obwaltenden Umstände, dennoch für zu

hoch; und ich glaube, dass die Analyse C für der Wahrheit viel näher kommt. Nach dieser haben wir nämlich in 100 Theilen vom gelben Pulver:

Quecksilber	86,23	
Chlor	7,77	
Ammoniak	3,83	100,00.
Sauerstoff und Verlust	2,17	

Dieses gelbe Pulver ist offenbar durch die Einwirkung des Wassers auf den weissen Präcipitat entstanden, in welchem letzteren nun die Hälfte Chlor und Ammoniak in Chlorammonium verwandelt worden, während ein entsprechender Theil Quecksilber oxydirt worden ist. Ich werde die Ergebnisse dieser Einwirkung mit einer jeden von den Formeln vergleichen, welche ich vorläufig für den weissen Präcipitat gegeben.

$$2[(2Cl + Hg) + 2(N H_3 + \dot{H}g] + 2H =$$
$$[(2Cl + Hg) + (3\dot{H}g + 2N H_3)] + 2Cl N H_4.$$

Hier geben zwei Atome weissen Präcipitats und zwei Wasser durch gegenseitige Zersetzung zwei Atome Chlorammonium und ein Atom Pulver. Nach dieser Ansicht müsste das gelbe Pulver bestehen aus:

Quecksilber	84,12	
Chlor	7,36	
Ammoniak	3,56	100,00.
Sauerstoff	4,96	

Diese Zahlen fallen, mit Ausnahme des Sauerstoffs, unter die niedrigsten Experimentalangaben, und es ist daher die Wahrscheinlichkeit gegen die Wahrheit dieser Formel. Wir wollen nun zunächst das Ergebniss der Einwirkung mit derjenigen Formel für den weissen Präcipitat vergleichen, welche Sauerstoff mit einschliesst, und das Ammoniak als Amidogen annimmt.

$$2[(2Cl + Hg) + (2N H_2 + Hg)] + 4\dot{H} =$$
$$[(2Cl + Hg) + 2\dot{H}g + (2N H_2 + Hg)] + 2Cl NH_4.$$

Hier sind auf gleiche Weise durch zwei Atome weissen Pulvers und zwei Atome Wassers, zwei Atome Chlorammonium und ein Atom gelbes Pulver entstanden, deren Zusammensetzung sein sollte:

Quecksilber	85,72	
Chlor	7,48	100,00
Amidogen	3,42	
Sauerstoff	3,38	

und die Analyse sollte 3,63 Proc. Ammoniak liefern.

Die wahre Zusammensetzung dieses gelben Pulvers ist auf diese Weise entschieden und die Zersetzung, der es seine Bildung verdankt, vollkommen ins Licht gestellt. Wir sehen, dass alle erhaltenen Resultate nur dazu dienen, uns in der Ueberzeugung zu bestärken, dass das Ammoniak in diesen Körpern nicht mit Quecksilberoxyd, sondern das Metall eher mit Amidogen verbunden ist. Die völlige Begründung dieses Grundsatzes muss man aber erst in den andern Metallen erwarten.

§. 3. Von den Producten, welche aus der Einwirkung überschüssiger Alkalien auf weissen Präcipitat hervorgehen.

Grouvelle und andere Chemiker haben bestätigt, dass durch Einwirkung eines überschüssigen Alkalis auf Quecksilberchlorid-Lösung das Quecksilber-Ammoniuret erzeugt wird, welches von Fourcroy entdeckt und von Guibourt untersucht worden, und auf das ich nachher bald wieder zurückkommen werde, und selbst Dumas bezeugt, dass man dieselbe Verbindung (das Ammoniuret) erhalte, wenn man in eine Lösung von Quecksilberchlorid Ammoniak tröpfele und alsdann Aetzkali in Ueberschuss hinzusetze. Meine Besorgniss, nur reines Quecksilber-Ammoniuret zu erhalten, verbunden mit der an den frühern Untersuchungen genommenen Theilnahme, bewogen mich zu einigen Versuchen, das Wesen der so erhaltenen Producte betreffend, und da die Resultate dazu dienen können, einen allgemein begangenen Irrthum zu verbessern, so sind sie einer Beschreibung an diesem Orte wohl werth.

Wenn Quecksilberchlorid durch Ammoniak zerlegt wird, so scheint die Menge des überschüssigen Alkalis nicht sehr mit der zuvor beschriebenen Zersetzung in Widerspruch zu stehen. Wenn die Flüssigkeiten kalt sind, so erhält man weissen Präcipitat, und nach dem Sieden erzeugt sich das schwere gelbe Pulver. Im ersten Fall bleibt die Hälfte, im letzten drei Viertel von dem Chlor des Sublimats in der Flüssigkeit zurück. Wird ferner der weisse Präcipitat in Wasser gebildet, das man vor-

her durch Ammoniak stark alkalisirt hat, so erhalten wir das gelbe Pulver, und die Hälfte Chlor und Ammoniak des Präcipitats werden frei. Demnach wirkt Ammoniak-Flüssigkeit auf weissen Präcipitat nicht mehr als blosses Wasser, indem das Wesentliche der geschehenen Zersetzung in beiden Fällen dasselbe ist. Ward ferner weisser Präcipitat zur Analysirung mit Kali behandelt, so haben wir früher gesehn, dass das befreiete Ammoniak nur die Hälfte des Gehalts betrug, indem die Bildung des gelben Pulvers gleichsam die Schranke war, durch welche der Zersetzung Einhalt geschah. In diesen Fällen hat aber das entstandene Pulver keine so helle Farbe, als das durch Einwirkung des reinen Wassers erzeugte. Es scheint nicht ganz so rein zu sein, aber in seinen Eigenschaften beurkundet es völlige Gleichheit.

Um indessen in dieser Sache durchaus keinem Zweifel Raum zu gewähren, zerlegte ich Quecksilberchlorid durch einen grossen Ueberschuss Ammoniak, setzte eine starke Kalilösung hinzu und kochte eine geraume Zeit lang. Das erzeugte gelblich-weisse Pulver wurde durchs Filtrum abgeschieden und so lange abgespült, bis die Flüssigkeit Curcumapapier nicht mehr veränderte, hierauf sorgfältig getrocknet. Das Gewicht des Pulvers aus 100 Quecksilberchlorid betrug 85 Gran. Erhitzt entwickelte es Wasser; Ammoniak, Stickstoffgas und Calomel mit metallischem Quecksilber sublimirte. Schnell erhitzt verpuffte es mehr in diesem Zustande, denn als reines gelbes Pulver, wovon der Grund wahrscheinlich darin liegt, dass es mit Ammoniuret verunreinigt ist, welches die Fähigkeit leicht zu detoniren besitzt.

Um es zu analysiren, wurden 66,83 Gran in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und nach vorgenommener Verdünnung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Das schwarze Schwefelmetall wurde auf ein gewogenes Filtrum gebracht und nachdem es sorgfältig getrocknet worden, wog es 67,70 Gran, bestehend aus:

Quecksilber	58,42
Schwefel	9,28.

Die abgedampfte Flüssigkeit lieferte Chlorammonium 6,58, bestehend aus:

Chlor	4,35
Wasserstoffgas	0,12.

Auf solche Weise hatte man erhalten von 66,83 dieses Pulvers:

Quecksilber	58,42	
Chlor	4,35	} 66,83.
Ammoniak	2,11	
Sauerstoff und Verlust	1,95	

Aber das durch Wasser erzeugte gelbe Pulver sollte nach der Formel $(2Cl + Hg) + 2\,Hg + (2N\,H_2 + Hg)$ geben:

Quecksilber	57,30	
Chlor	5,00	} 66,83.
Amidogen	2,28	
Sauerstoffgas	2,25	

Dieses Resultat beweist die Gleichheit der Wirkung, sowohl in dem einen Fall, wenn Wasser, als in dem andern, wenn ein Alkali in Anwendung gebracht wird.

Rose und Grouvelle haben schon gezeigt, dass, wenn man trocknes Ammoniak über geschmolzenes Sublimat streichen lässt, ein Atom des ersteren durch ein Atom des letzteren aufgenommen und eine weisse Masse gebildet wird, deren Eigenschaften so gut in Rose's Abhandlung beschrieben sind, dass es verlorne Mühe wäre, mehr als die von mir erhaltenen Resultate hier aufzuführen, in so fern dieselben ganz mit den seinigen übereinstimmen. Diese Verbindung wird vom Wasser zerlegt und giebt weissen Präcipitat und ein Alembrothsalz, wie man hier mit einem Mal übersehen kann, nämlich:

$$4(2Cl + Hg) + 4\,N\,H_3 =$$
$$[(2Cl+Hg)+(2NH_2+Hg)]+2[(2Cl+Hg)+(Cl+NH_4)].$$

Zweiter Abschnitt.

Von der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür.

§ 1. Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf Calomel.

Die Zersetzung, welche durch die Einwirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberchlorür erfolgt, scheint keiner besondern Aufmerksamkeit gewürdigt worden zu sein, da alle Schriftsteller, die überhaupt von diesem Gegenstande handeln, vom Ammoniak so wie vom Kali und Natron erwähnen, dass sie das Calomel in schwarzes Quecksilberoxydul zersetzen,

Hennell zumal sagt ausdrücklich, dass, wenn Calomel durch überschüssiges Ammoniak zerlegt worden, ein schwarzes Pulver entsteht, welches in 100 Theilen 96 Quecksilber und vier Sauerstoff enthält. Ich war daher nicht wenig überrascht, als eigene Versuche mir einen von diesem ganz abweichenden Erfolg zeigten und ich eine Verbindung von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften hervorgehn sah.

Wenn Ammoniakflüssigkeit auf Calomel getröpfelt wird, derselbe mag nun durch Sublimation oder Niederschlag gebildet worden sein, so wird die Masse alsbald schwarz, ohne dass durch längere Zeit fortgesetztes Sieden das Aussehn der Mischung verändert wird. So lange das Pulver nass ist, bleibt es beinahe schwarz, nach dem Trocknen aber wird es lichter, so dass es völlig getrocknet dunkelgrau erscheint. Der Luft oder einer mässigen Hitze ausgesetzt wird das Pulver nicht verändert; ein Theil desselben ward in einem Platintiegel im Sandbade mehrere Stunden lang einer Temperatur von 180° Fahr. unterworfen, ohne eine Veränderung an Gewicht oder Farbe zu leiden. Durch Anfeuchtung wird es fast so schwarz, als ob es eben dargestellt worden; aber darauf getrocknet verliert es seine schwarze Farbe wieder; mit Wasser gekocht scheint es in seiner Zusammensetzung nicht verändert. Wenn dieses Pulver in einer am einen Ende zugeschmolzenen Röhre erhitzt wird, so sublimirt Calomel mit metallischem Quecksilber untermischt, und die Zersetzung ist von jenem eigenthümlichen Aufbrausen begleitet, welches beim Erhitzen so mancher hier untersuchten Substanzen sich zeigt.

Zur Untersuchung dieses Körpers wurde in der Analyse ein, dem beim weissen Präcipitate schon eingeschlagenen ähnliches Verfahren befolgt.

A. No. 1. — 148,15 Gran präcipitirten Calomels wurden einige Minuten lang mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gekocht und das Ganze auf ein Filtrum gebracht; das so erhaltene schwarze Pulver wog 141,92 Gran, entsprechend 95,79 Gran aus 100 Calomel. Die abfiltrirte Flüssigkeit ward durch Salpetersäure sauer gemacht und Silbernitrat in Ueberschuss hinzugesetzt; das niedergeschlagene Silberchlorid wurde gesammelt und getrocknet; es wog 44,44 Gran, entsprechend 30,0 aus 100 Calomel;

diese 30,0 Gran Silberchlorid enthielten 7,401 Chlor. Aber Calomel besteht in 100 Theilen aus:

Quecksilber	85,117
Chlor	14,885.

Folglich erhalten wir nach diesem Versuch das schwarze Pulver zusammengesetzt aus:

Quecksilber	85,117	und	88,85
Chlor	7,482	-	7,76
Andern Dingen	3,191	-	3,39
	95,790		100,00.

No. 2. — 153,36 Gran Calomel wurden einige Minuten lang mit Ammoniakflüssigkeit gekocht und filtrirt. Das getrocknete dunkel- graue Pulver wog 146,71 Gran, entsprechend 95,66 Procent.

Die mit Silbernitrat behandelte Lösung lieferte 44,03 Silberchlorid, entsprechend 28,71 Procenttheilen Chlorid, welche letztere enthalten 7,08 Chlor.

Auf diese Weise erhalten wir:

Quecksilber	85,117	oder	88,98
Chlor	7,803	-	8,15
Andere Bestandtheile	2,740	-	2,87
	95,660		100,00.

Die Mittelzahlen dieser Versuche geben:

Quecksilber	88,91
Chlor	7,95
Andere Bestandtheile	3,14
	100,00.

B. — Da das obige Verfahren den Chlor- und Quecksilbergehalt nothwendig etwas zu hoch angiebt, so wurde der folgende Versuch angestellt, indem der unvermeidliche Verlust gerade den entgegengesetzten Fall herbeiführt; 101,37 Theile Pulver wurden mit starker Chlorwasserstoffsäure gekocht und dazu eine saure Zinnchlorürlösung gesetzt. Alsbald trat die Reduction des Quecksilbers ein und es zeigten sich grosse, wohlgeformte Kügelchen. Das sorgfältig gesammelte und getrocknete Metall wog 89,39 Gran, oder in 100 Theilen Pulver waren 88,18 enthalten.

C. — 51,42 Gran des grauen Pulvers wurden in verdünntem Königsscheidewasser aufgelöst und durch die Flüssigkeit ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es fand sich, dass der durch Schuld des freien Chlors niedergeschlagene

Schwefel den Versuch vereitelte. Das Ganze ward deshalb mit Salpetersäure vermischt und so lange gekocht, bis das Schwefelquecksilber völlig zerlegt war. Darauf wurde die Flüssigkeit von den reinen Schwefeltheilen befreiet und so lange abgedampft, bis alle freie Salpetersäure und alles Chlor völlig entfernt waren. Alsdann mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, lieferte es ein reines und noch schwarzes Schwefelmetall, welches gesammelt und getrocknet 52,39 Gran lieferte, welche bestanden aus:

Schwefel	7,19	52,39,
Quecksilber	45,20	

Folglich enthielten die 51,42 Gran 45,20 Quecksilber
oder - - 100,00 - 87,90 -

Bei diesem Versuch ging durch die Behandlung mit Salpetersäure so viel Ammoniak verloren, dass dessen Menge nicht bestimmt werden konnte.

D. — Da in keiner dieser frühern Analysen der Ammoniakgehalt bestimmt worden war, so stellte man folgende Versuche in der Absicht an, die genaue Gewichtsmenge desselben zu erfahren: I. 66,43 Gran wurden mit einer Jodkaliumlösung in Ueberschuss gekocht und nachdem die Flasche mit einer gebogenen, in verdünnte Chlorwasserstoffsäure tauchenden Röhre verbunden worden, erhitzte man jene so lange, bis alles Ammoniak und über die Hälfte des Wassers übergegangen war. Die Flüssigkeit alsdann zur Trockniss abgedampft, lieferte einen Rückstand von 6,96 Gran Salmiak, bestehend aus:

Chlorwasserstoffsäure	4,73	;
Ammoniak	2,33	

folglich geben 100 Theile des Pulvers 3,36 Ammoniak.

Die Einwirkung des Kalis auf graues Pulver macht ebenfalls Ammoniak frei; aber man fand es so schwierig, durch dieselbe eine vollkommene Zersetzung zu bewirken, dass diese Methode aufgegeben wurde. — Hingegen versuchte man es auf eine andere Weise: man destillirte nämlich zu wiederholten Malen von dem Pulver concentrirte Chlorwasserstoffsäure ab, um es in metallisches Quecksilber, Quecksilberchlorid und Salmiak zu verwandeln und auf solche Art ein quantitatives Resultat zu erhalten; allein auch dieses Verfahren schien so unvollkommen

zu sein, dass es nicht wohl in Anwendung gebracht werden konnte.

Stellen wir nun die oben beschriebenen Analysen zusammen, so erhalten wir in 100 Theilen Pulver:

Verfahren.	Quecksilber.	Chlor.	Ammoniak.
A	88,91	7,95	
B	88,18		
C	87,90		
D			3,36,

oder nach den mittlern Gewichtsmengen:

Quecksilber	88,83
Chlor	7,95
Ammoniak	3,36
Verlust u. s. w.	0,36
	100,00.

Demnach haben wir hier offenbar einen genau dem weissen Präcipitate entsprechenden Körper, jedoch so, dass sich Quecksilber in Chlorürverbindung vorfindet. Indem nun Ammoniakflüssigkeit auf Calomel einwirkt, entzieht es ihm die Hälfte Chlor, welche durch eine entsprechende Menge Ammoniak gewissermaassen in der Form einer Verbindung ersetzt wird. Demgemäss können wir zwei dem weissen Präcipitate entsprechende Formeln aufstellen: in der ersteren finden wir zur Hälfte das Quecksilber als Oxydul enthalten und mit einem Atom Ammoniak verbunden; in der zweiten die Hälfte des Quecksilbers unmittelbar mit Amidogen vereinigt.— Die erstere Theorie giebt nach der Formel $(Cl + Hg) + (Hg + N H_3)$:

Quecksilber	87,00	
Chlor	7,59	100,00,
Sauerstoff	1,73	
Ammoniak	3,68	

und 100 Calomel sollten 97,84 Product liefern; während die letztere nach der Formel $(Cl + Hg) + (N H_2 + Hg)$

Quecksilber	88,72	
Chlor	7,74	100,00
Amidogen	3,54	

giebt und 100 Calomel 95,95 Product geben sollten, was fast genau die durch Versuche erhaltene Gewichtsmenge ist.

Wir finden demnach hier die Zeugnisse für die Annahme des in der Verbindung vorhandenen Amidogens fast unwiderleglich.

Nichts destoweniger wollen wir durch diese ganze Schrift hindurch die beiden Ausdrucksweisen beibehalten, bis durch sorgfältige, sich auch über die Mischungsverhältnisse der übrigen Metalle erstreckende Untersuchungen die Unterschiede und Abweichungen zu bedeutend werden, als dass man sie noch völlig unter die Kategorie der Beobachtungs-Fehler bringen könnte.

Dritter Abschnitt.

Von der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd.

Eine genaue, die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd betreffende Untersuchung ist von der grössten Wichtigkeit wegen der daraus hervorgehenden Verbindung. Das Quecksilberammoniuret gehört zu jener merkwürdigen Classe von Körpern, welche als Ammoniakverbindungen sich unter Detonation zersetzen, und die Versuche von Guibourt, dem einzigen Chemiker, wie ich glaube, der diese Substanz analysirt hat, scheinen mit ziemlicher Gewissheit in derselben eine Beziehung zwischen der Atomenanzahl des Ammoniaks und Sauerstoffs nachzuweisen, was einen sehr wichtigen Einfluss auf die Ammoniak-Theorien haben muss. Diese Umstände bewogen mich, die Eigenthümlichkeiten dieses Körpers mit mehr Genauigkeit zu erforschen, als sonst nöthig gewesen wäre.

Ich bin nicht im Stande gewesen, mir eine Substanz zu bereiten, welche die von Fourcroy und Thénard beschriebenen äusseren Charaktere des Quecksilber-Ammoniurets besessen hätte. Ich mochte diese Darstellungsart verändern, so oft ich wollte, ich erhielt immer einen in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung gleichen Körper; aber stets auch war er seinem Aeussern nach, dem von den französischen Chemikern beschriebenen sehr unähnlich. Sie behaupten, dass durch eine acht bis zehn Tage fortgesetzte Digestion des flüssigen Ammoniaks mit rothem Quecksilberoxyd das Oxyd sich nach und nach mit einem gelblich-weissen Pulver bedeckt, welches insgemein in ein sehr feines weisses übergeht. Was mich betrifft, so erhielt ich es niemals rein weiss, sondern immer mit einem Anflug von Gelb und gegen Analysen sich immer auf gleiche Weise verhaltend. Die Unveränderlichkeit seiner Eigenschaften rechtfertigt mich, dass ich es als rein betrachtete, ungeachtet es nicht genau mit den Resultaten Jener übereinstimmte

Unglücklicher Weise veröffentlichten sie keine quantitative Analyse ihres Products: die einzig mir bekannte ist die in Guibourt's These. Um mir das Quecksilberammoniak darzustellen, schlug ich eine Lösung von Quecksilberchlorid durch Kali nieder, und brachte den von allem überschüssigen Alkali durch Waschen befreieten Niederschlag in eine Flasche mit Ammoniakflüssigkeit und liess ihn einige Tage darin; während dessen war seine Farbe viel heller, aber nie völlig weiss geworden. Andere Mengen frisch niedergeschlagenen Quecksilberoxyds wurden in Ammoniakflüssigkeit einige Minuten lang gekocht, bis es aufhörte, seine Farbe zu verändern; diese Wirkung wurde durch die Hitze sehr beschleunigt. Diese verschiedenen Producte hatten alle dieselbe Farbe und wurden ohne Unterschied, aber nicht vermischt, zur folgenden Untersuchung benutzt, ohne dass irgend ein Unterschied in ihrer Beschaffenheit bemerklich geworden.

Wenn diese Ammoniakverbindung erhitzt wird, so entwikkelt sie viel Ammoniak und Stickstoff; eine beträchtliche Menge Wasser sammelt sich in der Röhre und das zurückbleibende färbt sich dunkelroth, wie Oxyd; aber abkühlend nimmt es seine weissliche Farbe wieder an und ist offenbar noch unverändertes Ammoniuret. Die Einwirkung erzeugt offenbar nicht eine Trennung des Ammoniurets in Ammoniak und Quecksilberoxyd; sondern vom Anfang bis zu Ende werden Wasser, Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff und metallisches Quecksilber frei. Das Ammoniuret ist aber, wie manche andere Quecksilberverbindungen geschwärzt, so lange es heiss ist, aber kalt weisslich gefärbt. Wenn eine Ammoniuretmenge plötzlich auf erhitzte Kohlen geworfen wird, so explodirt sie nur schwach und viel unbedeutender als Knallgold, mit welchem diese Quecksilberverbindung von ihren Entdeckern verglichen worden. —

Zur Analyse dieser Substanz reichten sehr einfache Verfahrungsweisen aus.

A. — 72,07 Gran Ammoniuret wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die verdünnte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das gebildete Schwefelmetall getrocknet und gewogen, betrug 70,08 Gran, bestehend aus:

Schwefel	9,61
ecksilber	60,47

Die Flüssigkeit und das Spülwasser, zur Trockniss abgedampft, gab Chlorammonium 9,21 Gran, bestehend aus:

Chlorwasserstoffsäure	6,28
Ammoniak	2,93.

Nehmen wir daher das Quecksilber als im Oxydzustand sich befindend an, so haben wir folgendes Ergebniss unserer Analyse:

Quecksilber	60,47	
Sauerstoff	4,78	72,07
Ammoniak	2,93	
Wasser und Verlust	3,89	

oder in 100 Theilen:

Quecksilber	83,80
Sauerstoff	6,63
Ammoniak	4,07
Wasser und Verlust	5,40.

Die jetzt folgende Analyse wurde mit einem zu einer andern Zeit und auf eine durchaus von der erstern verschiedene Weise erzeugten Präparate dargestellt.

67,57 Gran wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Das niedergeschlagene Schwefelmetall wog 65,37 Gran, bestehend aus:

Schwefel	8,96	65,37.
Quecksilber	56,41	

Die zur Trockenheit abgedampfte Flüssigkeit lieferte 8,15 Gran Chlorammonium, bestehend aus:

Chlorwasserstoffsäure	5,54
Ammoniak	2,61,

demnach haben wir das Resultat:

Quecksilber	56,41	
Sauerstoff	4,46	67,57,
Ammoniak	2,61	
Wasser und Verlust	4,09	

oder in 100 Theilen:

Quecksilber	83,48
Sauerstoff	6,59
Ammoniak	3,86
Wasser und Verlust	6,07,

ein mit dem vorhergehenden fast ganz gleiches Resultat.

B. — 52,22 Gran wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Zinnchlorid zerlegt. Man erhielt 43,74 Quecksilber, was 83,76 Proc. entspricht.

C. — Da die Unveränderlichkeit des Quecksilber- und Ammoniakbetrags in den vorausgehenden Resultaten zur Genüge bewies, dass der Verlust nicht von Irrthum, sondern vermuthlich von vorhanden gewesenem Wasser herrührte, ward folgender Versuch angestellt, um sich von einer solchen Masse des anwesenden Wassers zu vergewissern. Man blies eine kleine Retorte von grünem Glase und mit einem ziemlich langen Halse versehn; daran befestigte man eine mit Kali gefüllte Röhre, und nachdem man das Ammoniuret durch Rothglühen in der Retorte zerlegt hatte, liess man ihre luftartigen Bestandtheile entweichen, das Quecksilber sich im Halse der Retorte und das Wasser in der mit Kali gefüllten Röhre condensiren. Das Resultat ist, wenn gleich nicht unbeschränkt genau, doch zur Bestimmung des Gesuchten sich der Wahrheit genug anschliessend.

Gewicht der Retorte und des angew. Stoffes		75,38
Gewicht der Retorte		63,00
Angewendetes Ammoniuret	12,38 Gran	
Gewicht der Retorte u. des Quecksilberrückstandes		73,35
Gewicht der Retorte		63,00
Zurückbleibendes Quecksilber	10,35 Gran	
Gewicht der Kalröhre vorher		278,28
- - - nachher		278,95
Absorbirtes Wasser	0,67 Gran;	

folglich erhalten wir die Resultate:

Quecksilber	10,35	83,62
Wasser	0,67	5,39
Gase und Verlust	1,36	10,99.

Die Gase aber bestehen aus Sauerstoff und Ammoniak, von denen das erstere in so grosser Menge vorhanden ist, dass es das Quecksilber in Oxyd verwandeln kann; und nehmen wir nun das Uebrige für Ammoniak ohne Verlust, so erhalten wir:

Quecksilber	83,62	
Sauerstoff	6,60	} 100,00.
Ammoniak	4,39	
Wasser	5,39	

Diese Resultate geben zusammengestellt:

Verfahren.	Quecksilber.	Sauerstoff.	Ammoniak.	Wasser.
A N° 1	83,90	6,63	4,07	5,40
- - 2	83,48	6,59	3,86	6,07
B	83,76	6,60		
C	83,62	6,60	4,39	5,39.

Diess giebt ein mittleres Zahlenverhältniss von:

Quecksilber	83,68	
Sauerstoff	6,60	100,00
Ammoniak	4,10	
Wasser	5,62	

und sehen wir von dem Wasser ab:

Quecksilber	88,67	
Sauerstoff	6,99	100,00.
Ammoniak	4,34	

Die einzige Analyse dieses Körpers, von der ich weiss, dass sie bekannt gemacht worden, ist die schon genannte von Guibourt, und betrachtet ihn als eine Verbindung aus Quecksilberoxyd und Ammoniak in dem Verhältniss, dass der Wasserstoff des Ammoniaks ausreicht, den Sauerstoff im Quecksilberoxyd in Wasser zu verwandeln; dem gemäss lautet seine Formel ($3\dot{H}g + 2\,N\,H_3$) und die Bestandtheilproc.:

Quecksilber	88,08	
Sauerstoff	6,95	100,00,
Ammoniak	4,97	

womit man meine Analysen als vollkommen übereinstimmend ansehen kann. In den Auszügen aus Guibourt's Papieren, welche mir zur Einsicht gekommen, ist auf das vorhandene Wasser durchaus keine Rücksicht genommen; dennoch aber beweist seine unveränderliche Mengenangabe, dass es ein chemischer Bestandtheil dieser Substanz ist, und wir haben das atomistische Verhältniss folgender Maassen:

$$\frac{2Hg}{3H} = \frac{405,6}{2,7} = \frac{83,68}{5,57} \text{ oder beinahe } \frac{83,68}{5,62}$$

Die Verbindung ($3\dot{H}g + 2NH_3 + 4H$) giebt uns in procentischer Zusammensetzung, wie folgt:

Quecksilber	83,72	100,00,
Sauerstoff	6,60	
Ammoniak	4,72	
Wasser	4,96	

ein sich dem Ergebniss des Versuches sehr genau anschliessendes Resultat.

Angenommen, der Stickstoffantheil befinde sich in dieser Substanz als Amidogen, und nicht als Ammoniak gebunden, so verwandelt sich obige Formel in

$$(2\dot{H}g + (2N\,H_2 + Hg) + 6\dot{H},$$

eine Anordnung der Elemente, die wir schon in dem durch Einwirkung des Wassers auf weissen Präcipitat gebildeten gelben Pulver enthalten, angetroffen haben.

II.

Darstellung des Schwefelcyankaliums und dessen Verhalten zu dem Strychnin,

von

Dr. Wilibald Artus,
Privatdocent an der Universität zu Jena.

Da ich mich von neuem mit dem merkwürdigen Verhalten des Schwefelcyankaliums zu einigen Alkaloiden beschäftige, so musste es mir wünschenswerth sein, auch eine Methode bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums befolgen zu können, nach der ich es möglichst rein erhielt.

Man reibe 30 Theile Cyanquecksilber, 12 Theile Aetzkali und 14 Theile Schwefel zusammen, diese Masse wird dann so lange mit Hülfe einer mässigen Weingeistflamme gelinde erhitzt, bis dieselbe ruhig zu fliessen anfängt; ich habe mich zur Ausführung dessen eines Cylinderglases bedient, welches, da es meistens nur in kleinen Quantitäten dargestellt wird, in den meisten Fällen ausreicht. Die so erhaltene schwarzgraue Masse wird hierauf noch warm zerrieben, und mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch das sich gebildete Schwefelcyankalium aufgelöst wird, hierbei erhält man einen Rückstand, bestehend aus Schwefelquecksilber, nebst Spuren von feinzertheiltem metallischem Quecksilber, welchen man durch ein Filter von der Flüs-

sigkeit trennt; diese wasserhelle Flüssigkeit wird dann bei ganz gelinder Wärme bis zu $\frac{1}{8}$ abgedampft, woraus dann beim Erkalten das Schwefelcyankalium in langen, farblosen, gestreiften Säulen, dem Salpeter ähnlich, krystallisirt, geschieht hingegen das Verdampfen sehr schnell, so erhält man eine aus federförmigen Krystallen bestehende Masse. Das nach dieser Methode dargestellte ist dann weniger zerfliesslich, als das nach den bekannten Methoden bereitete.

Mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, erhielt ich eine farblose Flüssigkeit von 1,022 specifischem Gewicht, schon bei — 8,2° erstarrt dieselbe, und bei 68° R. kocht dieselbe, sie besitzt einen eigenthümlichen, stechendsauren Geruch, schmeckt und reagirt stark sauer. Mit den Basen bildet dieselbe theils leicht-, theils schwerlösliche Salze, sowohl die freie Säure als auch die Verbindungen derselben mit den Basen bildeten mit den Auflösungen der Eisenoxydsalze blutrothe Flüssigkeiten, das Destillat zeigte demnach diejenigen Eigenschaften, die vorzugsweise die Schwefelblausäure charakterisiren.

Eine nicht minder wichtige und für die gerichtliche Chemie höchst beachtenswerthe Erscheinung ist, wie ich bereits schon in einem Auszuge aus meiner Inauguraldissertation de Strychnino, im Jahrgange 1834 dieses Journals angezeigt habe, dass das Strychnin aus seiner Verbindung mit Essigsäure, durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium, einen aus Blättchen bestehenden krystallinischen Niederschlag bildet, der bis zu 70° C. erhitzt, vollkommen verschwindet; lässt man diese Lösung langsam erkalten, so scheidet sich der Niederschlag in schönen, weissen, langen, seidenglänzenden Nadeln aus, eine Eigenschaft, die lediglich dem Strychnin zukommt, weshalb ich obiges Reagens zur Auffindung für das Strychnin in gerichtlichen Fällen vorgeschlagen habe.

Da jedoch dieses Verhalten des Schwefelcyankaliums gegen das Strychnin von einigen bezweifelt und von Winkler zwar bestätigt *) worden, so bemerkte doch der Verfasser der angezeigten Abhandlung, dass das Schwefelcyankalium auch noch mit andern Alkaloiden, z. B. mit Chinin, diesen ganz ähnliche Verbindung erzeuge, und in dieser Beziehung wäre daher das Quecksilberchlorid als Reagens für Strychnin immer geeigneter indem sich selbst die kleinste Menge des damit erzeugten Nie-

*) Buchner Repertor. II. R. B. 3. Heft 3. S. 393.

derschlages sehr leicht durch Schwefelwasserstoff zersetzen liesse, wobei man zugleich reines, in Wasser leicht lösliches, salzsaures Strychnin erhalten soll. Diess bestimmte mich von neuem, das Verhalten des Schwefelcyankaliums gegen die Lösung des essigsauren Strychnins einer nochmaligen genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Mein Freund, Herr Apotheker Titel, der mich gerade zu der Zeit, als ich mich mit vorliegender Untersuchung beschäftigte, besuchte, war erstaunt über das höchst merkwürdige charakteristische Verhalten des Schwefelcyankaliums zu der Lösung des essigsauren Strychnins, so wie nicht minder über die grosse Empfindlichkeit des ersteren zu dem letzteren. Der Vollständigkeit und Sicherheit halber wiederholte ich nicht nur jene Reaction mehrere Male, sondern nahm auch Gelegenheit, jenes charakteristische Verhalten vor einigen meiner Zuhörer zu untersuchen und zu prüfen, jedoch alle diese Versuche und Resultate stimmten mit dem bereits von mir erwähnten überein. Damit man nun das Strychnin durch dieses sein eigenthümliches Verhalten von andern Alkaloiden unterscheiden könne, prüfte ich auch die übrigen Alkaloide, von denen ich namentlich das Verhalten des Chinins, Brucins, Morphiums, Narcotins, Codeins und Veratrins hier herausgehoben habe, und in Folgendem mittheile.

Eine *concentrirte* Lösung des *Chinins* in Alkohol gab mit Schwefelcyankalium einen kaum bemerkbaren weissen, feinen, pulverförmigen Niederschlag der sich jedoch in der Wärme nicht wieder auflöste, während der in der essigsauren Strychninauflösung entstandene Niederschlag, sich vollkommen wieder auflöste. Hierdurch unterscheidet sich schon das Strychnin von dem Chinin. Betrachtet man ferner die Niederschläge hinsichtlich ihrer Form genauer, so findet man, dass derjenige Niederschlag, der in der Chininauflösung entsteht, wie bereits erwähnt, fein pulverförmig erscheint, während jener deutlich krystallinische Blättchen darstellt.

Ein der alkoholischen Lösung des Chinins analoges Verhalten zeigte auch die Lösung des Chinins in verdünnter Essigsäure, so wie auch die Lösung des Cinchonins in Alkohol als auch in verdünnter Essigsäure. In der essigsauren Morphiumauflösung zeigte die Lösung des Schwefelcyankaliums, auch selbst

nach längerer Zeit, keine Veränderung, ebenso verhielt sich das essigsaure Narcotin, Veratrin und Brucin.

In der essigsauren Codeinauflösung entstand nur eine geringe Trübung, welche beim Erwärmen nicht verschwand, diess geschah jedoch auf einen vermehrten Zusatz von Wasser, wodurch man also auch dieses von dem Strychnin unterscheiden kann.

Obwohl ich nun glaube, dass eine nähere chemische Untersuchung des Niederschlages, der in der essigsauren Strychninauflösung durch eine Lösung des Schwefelcyankaliums veranlasst wird, sich beinahe überflüssig machte, so ermangelte ich der Vollständigkeit wegen doch nicht, dieselbe anzustellen und selbige hier mitzutheilen.

Feucht erscheint der Niederschlag in feinen, weissen, seidenglänzenden Blättchen, in getrocknetem Zustande hingegen stellt derselbe eine weisse, fettig anzufühlende, perlmutterglänzende Masse, aus einzelnen zusammenhängenden Blättchen dar, derselbe verhält sich gegen die Geruchsorgane vollkommen indifferent, und besitzt einen anfangs bitterlich, hintennach salzig stechenden Geschmack, ist luftbeständig, zeigt weder eine alkalische noch saure Reaction, er wirkt höchst giftig, schon 2 — 3 Gran sind hinreichend, um einen Hund in wenigen Minuten zu tödten. Beim gelinden Erhitzen schmilzt er, beim Erkalten erstarrt er zu einer krystallinischen Masse, bei noch stärkerer Hitze wird er unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle zerstört.

Dieser Rückstand, den man bei der pyrochemischen Zersetzung erhält, wurde auf einen Gehalt an Kali dadurch geprüft, dass derselbe nach dem Erkalten feingerieben, mit kochendem Wasser behandelt, von der Kohle durch ein Filter getrennt, in mehrere Gläser vertheilt und mit einer Auflösung von Weinsteinsäure, Platinchlorid, Kieselfluorwasserstoffsäure, einer Auflösung von Kohlenstickstoffsäure, und einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurer Thonerde geprüft, jedoch alle diese genannten Reagentien zeigten, auch selbst nach Verlauf von 6 Stunden, nicht die mindeste Reaction, woraus ich folgere, dass der fragliche Niederschlag als eine Verbindung von Schwefelcyan und Strychnin zu betrachten ist.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ist derselbe beinahe in Wasser unlöslich, bei einer Temperatur von 70° C. löst er sich

vollständig auf; lässt man diese Auflösung langsam erkalten, so scheidet sich derselbe, nach Verlauf von 10 — 12 Stunden, in Gruppen schöner, weisser, langer, seidenglänzender Nadeln aus; geschieht diese Temperaturverminderung schnell, so scheidet sich derselbe augenblicklich in feinen, krystallinischen Blättchen aus. Sowohl von 80 p. C. haltigem Alkohol, als auch von wasserfreiem, wird derselbe bei der gewöhnlichen Temperatur aufgelöst, woraus derselbe auf einen Zusatz von Wasser wieder krystallinisch ausgeschieden wird. In Aether ist er unlöslich. Durch Behandlung mit Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure in der Wärme, wird er unter Entwickelung von Schwefelblausäure zersetzt.

Zu diesem Ende nahm ich auch Gelegenheit, den Werth des Quecksilberchlorids als Reagens für Strychnin zu beurtheilen, dem zufolge sich allerdings ergab, dass die Auflösung des Quecksilberchlorids in den Strychninauflösungen einen Niederschlag bewirkte, jedoch findet diess nur bei den mehr concentrirten Strychninauflösungen Statt. Dieser Niederschlag löst sich jedoch auf einen Zusatz von Wasser vollständig wieder auf, während von jenem, durch Schwefelcyankalium erzeugten, nur höchst geringe Mengen aufgelöst werden.

Da aber ebenfalls die Auflösung des Quecksilberchlorids in den Lösungen des *Chinins*, *Cinchonins*, *Codeins*, Morphiums und andern Alkaloiden, diesem analoge Niederschläge erzeugt, die *sämmtlich* durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, und sich analog mit dem Strychnin in der freiwerdenden Hydrochlorsäure auflösen, demnach die genannte Reaction des Quecksilberchlorids für das Strychnin nicht bezeichnend wäre, so ist dennoch das Schwefelcyankalium als Reagens für das Strychnin in allen Fällen vorzuziehen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber einen dem Mercaptan analogen Körper,*

von

Gregory.

Die von den Chemikern Mercaptan benannte merkwürdige Substanz, kann betrachtet werden wie Alkohol, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, wie folgende Formeln zeigen:

$C_2 H_6 O_2$ = Alkohol. $C_2 H_6 S_2$ = Mercaptan.

Holzgeist hat nach Dumas und Péligot eine grosse Aehnlichkeit mit Alkohol. Gregory versuchte eine dem Mercaptan ähnliche Verbindung zu erzeugen. Er wandte anstatt des Alkohols den Holzgeist an und erhielt einen Körper, der fast in allen seinen Eigenschaften dem Mercaptan ähnlich war, und nur durch eine grössere Flüchtigkeit davon unterschieden war, weil er schon bei 70° F. siedete, während Mercaptan erst bei 185° F. Folgende Formeln zeigen die wahrscheinliche Zusammensetzung dieser Flüssigkeit:

$C H_4 O_2$ = Holzgeist. $C H_4 S_2$ = dem neuen Körper.

Dieser Körper hat wie das Mercaptan einen Knoblauchgeruch, und wirkt auf das rothe Quecksilberoxyd ähnlich wie das Mercaptan.

2) *Ueber Brombenzoësäure,*

von

E. Péligot.

(L'Institut.)

Um diese neue Säure zu erhalten, thut man in ein, mit weiter eingeschliffener Oeffnung versehenes Glas eine gewisse

Menge trocknes benzoësaures Silberoxyd; in dasselbe Glas bringt man eine kleine, Brom enthaltende, unverschlossene Röhre; man verschliesst die Flasche und setzt sie einer gewöhnlichen Temperatur 24 Stunden hindurch aus, wenn man ungefähr 20 Gr. des Benzoats anwandte. Die Einwirkung ist dann beendet und die Säure gebildet. Dieser sehr einfache Apparat ist nothwendig, um die Einwirkung einer zu grossen Menge des Broms auf das Silbersalz zu verhindern; findet diess Statt, so ist die Einwirkung sehr lebhaft und es findet immer Entzündung und völlige Zerstörung des Products Statt, wenn man flüssiges Brom mit dem Salze versetzt.

Ist die Einwirkung beendet und der Ueberschuss an Bromdämpfen auf irgend eine Weise entfernt, so behandelt man das Product mit Aether, Holzgeist oder Alkohol. Ein Theil des Stoffes löst sich auf, diess ist Brombenzoëssäure, ein anderer bleibt als ein gelbes Pulver zurück und ist Bromsilber. Dampft man die alkoholische oder ätherische Flüssigkeit ab, so erhält man Brombenzoësäure in Form eines Oels, welches bald nach dem Erkalten zu einer krystallinischen harten Masse erstarrt. Die Analyse der im trocknen luftverdünnten Raume getrockneten Säure wurde mit Kupferoxyd gemacht. Im wasserleeren Zustande zeigte sie die Formel C_{28} H_{16} B_2 O_8. Die Eigenschaften der Säure sind folgende: sie ist farblos, wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist, schmilzt bei 100° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse. Bis 250° erhitzt sublimirt und destillirt sie über, nur eine geringe Menge Kohle hinterlassend; sie ist entzündlich, brennt mit einer am Rande grünen Flamme, die Gegenwart von Brom anzeigend, wird durch Wasser aus einer alkoholischen Lösung niedergeschlagen, und bietet im getrockneten Zustande einen mehr matten Anblick dar, wie die auf diese Weise erhaltene Benzoësäure. In Wasser gelöst, giebt sie mit salpetersaurem Silberoxyde keinen Niederschlag von Bromsilber. Durch Chlor wird sie nicht angegriffen, weder trocken, noch geschmolzen, noch in Wasser gelöst. Nur durch Zersetzung bei hoher Temperatur mittelst Alkalien oder Kalium kann man die Anwesenheit des Broms darin beweisen.

Die Brombenzoësäure sättigt die Basen sehr gut und bildet damit eine grosse Anzahl krystallisirbarer Salze.

Brombenzoëssaures Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich in Wasser; man erhält sie auf directem Wege und benutzt sie, um die unlöslichen Verbindungen zu erzeugen. Das Kalisalz hat die Formel:

$$C_{14}\ H_9\ Br\ O_4 + K\ O.$$

Das Ammoniaksalz die Formel:

$$C_{14}\ H_{17}\ Br\ O_5\ N_2 = N_2\ H_6 + \dot{H} + C_{14}\ H_9\ B\ O_4.$$

Brombenzoëssaurer Kalk und Baryt sind weniger löslich als die vorhergehenden; brombenzoëssaures Eisenoxydul ist löslich, desgleichen das Mangansalz, hingegen ist das Eisenoxydsalz vollkommen unlöslich in Wasser. Hierin stimmt es vollständig, und auch durch seine hellgelbe Farbe, mit dem entsprechenden Benzoate überein.

Brombenzoëssaures Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Quecksilberoxyd sind löslich. Salze mit Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd zeigen wenig Löslichkeit und müssen durch doppelte Zersetzung bereitet werden.

Brombenzoëssaures Blei schlägt sich in Form körniger, gelber Krystalle nieder, wenn man essigsaures Bleioxyd durch ein Brombenzoat zersetzt. Es enthält 1 Atom Wasser und besitzt die Formel:

$$C_{14}\ H_{11}\ B\ O_6 + P_6\ O.$$

Brombenzoëssaures Blei durch doppelte Zersetzung bereitet, wird im warmen Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen; es bilden sich gelbe voluminöse Krystalle von scheinbar sphärischer Gestalt. Sie weichen sehr vom benzoësauren Silber, welches in seidenglänzenden Blättchen erscheint, ab.

---

3) *Ueber einige Brenzkörper,*

von

M. Hess.

(Vorgelesen den 11. März der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg.)

(Abgekürzt.)

Nachdem ich gezeigt habe, dass das Petroleum dem ölbildenden Gase analog sei, und nachdem ich eine grosse Uebereinstimmung zwischen demselben und dem Kupion nachgewie-

sen hatte, bemühte ich mich, dasselbe nach der von Reichenbach vorgeschlagenen Methode durch die Destillation von Oel darzustellen.

Ich behalte mir vor, in einer eigenen Abhandlung alle die Einzelnheiten meiner Untersuchungen vorzutragen. Ich beschränke mich hier zu sagen, dass ich durch wiederholte Destillation eine Flüssigkeit von einer Dichtigkeit = 0,71 erhielt; diese nun mit kaustischem Kali behandelt, und mehrere Male mit Wasser destillirt, lieferte bei mehrfacher Trennung der Destillate in den verschiedenen Destillationsperioden, drei verschiedene Flüssigkeiten, von denen die eine von 70 — 90° C. siedete und eine Dichtigkeit = 0,7 hatte, die andere bei 47 — 70° C. siedend, eine Dichtigkeit = 0,68, und endlich die dritte bei 20 — 47° C. siedend, eine Dichtigkeit = 0,648 hatte.

Die mittlere Flüssigkeit hat dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas; sie enthält kein Benzin, wohl aber ein wenig Eupion, welches man mittelst Schwefelsäure sondern kann. Die flüchtigste Flüssigkeit, welche kein Eupion enthält, verbindet sich vollkommen mit der Schwefelsäure.

Ich enthalte mich, für diese neue Flüssigkeit einen Namen auszuwählen, denn ich hoffe, dass die Zeit nicht mehr fern ist, wo die genauere Erkenntniss der Substanzen, von welchen wir sprechen, uns erlauben wird, eine wissenschaftliche Nomenclatur für dieselbe zu bilden. Unter der Zahl von Kohlenwasserstoffverbindungen, welche sich in der Reihe, die durch die Formel $C H_2$ ausgedrückt wird, befinden, besteht eine Abtheilung, welche mit dem Paraffin eröffnet wird, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, und eine Folgereihe durch alle bekannten Dichtigkeiten der Naphta bis zum Eupion und ölbildendem Gase zeigt; sie unterscheidet sich durch die Eigenthümlichkeit, der Einwirkung der Schwefelsäure zu widerstehen.

Es besteht aber noch eine andere Reihe des Doppeltkohlenwasserstoffs, welche im Gegentheile eine grosse Verwandtschaft zur Schwefelsäure hat. Ein fester Doppeltkohlenwasserstoff, der dieser Reihe angehöre, hat noch nicht isolirt dargestellt werden können; der flüssige hingegen entspricht vollkommen den flüssigen Verbindungen der vorigen Reihe. Die Flüssigkeit, welche ich erhalten habe, gehört, wie der Doppeltkohlenwasserstoff Faraday's, beiden Reihen an. Es ist unerläss-

lich, um Weitschweifigkeiten zu vermeiden, und um die nöthige Klarheit bei der Auseinandersetzung der Thatsachen zu behaupten, diese beiden Reihen durch einen Namen zu unterscheiden; ich schlage deshalb vor, die Bezeichnung der ersten Reihe durch „passiven Kohlenwasserstoff" und die der zweiten durch „aktiven Kohlenwasserstoff" zu bewerkstelligen.

Ist diese Grundlage einmal angenommen, so bleibt nichts übrig, als den glücklichen Vorschlag von Sérullas zur Bildung einer Nomenclatur, anzuwenden. Man würde dann zum Beispiel sagen: „zweiatomiger aktiver Doppeltkohlenwasserstoff" (hydrogène bicarboné actif biatomique), „dreiatomiger passiver Doppeltkohlenwasserstoff u. s. w. Um aber diese Nomenclatur anwenden zu können, wird es nothwendig, alle die Glieder der verschiedenen Reihen zu sondern, und dann die isomerischen Substanzen beider Reihen und die polymerischen Substanzen. Aus dieser Sonderung erwachsen indessen Schwierigkeiten, deren man sich nicht entäussern kann.

Die Personen, welche sich mit den Untersuchungen über die Stoffe, welche ich jetzt behandele, beschäftigten, kennen alle die Schwierigkeiten, welche man hat, um genaue und unantastbare Resultate zu erlangen, besonders bei den Substanzen selbst oder der Bestimmung ihrer Sättigungscapacität; allein diese Schwierigkeiten finden sich noch vermehrt, wenn man nicht genau beobachtete, aber mit grosser Gewissheit angezeigte Thatsachen zu vereinigen hat. Um allen Missverständnissen zu begegnen, kann ich nicht unterlassen zu bemerken, dass Reichenbach, der unsere ganze Erkenntlichkeit unter allen Umständen verdient, und dessen Untersuchungen so wichtig sind, mit Gewissheit sagt, dass die heftige Einwirkung, welche die Schwefelsäure auf das Eupion ausübe, von der Gegenwart des Acetons herrühre, eine Substanz, für die er den Namen Mesit vorgeschlagen hat.

Diese nicht gut begründete Idee wird man in meiner Abhandlung widerlegt finden, und hat mir viel Arbeit verursacht.

Ich kann nicht mit Stillschweigen übergehen, dass Faraday, bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die, durch Compression des Oelgases erhaltenen Flüssigkeiten bemerkt, dass man dieselben, wenn man sie in hinreichender Menge bereiten könnte, zum Brennen in der Lampe gebrau-

chen könnte. Die Flüssigkeit, welche ich vorzeige, wird von grossem Nutzen zur Beleuchtung sein. Bei der Gasbeleuchtung ist nach dem Urtheil der Leute, die darüber urtheilen können, gerade die Gaserzeugung der am wenigsten geprüfte Vorgang. Nach dem, was ich aus meinen eignen Erfahrungen weiss, ist es keinem Zweifel unterworfen, dass, wenn man die Apparate und Methoden der Gasbereitung nach einer annehmbaren Angabe abänderte, man eine hinreichende Menge dieser Flüssigkeit erhalten würde. Alle die Gasröhren, die an den Mauern der Zimmer befindlich sind, könnten durch Gas gespeist werden, während alle tragbaren Flammen durch diese Flüssigkeit hervorgebracht werden könnten und welche, in dem, bei uns unter dem Namen Gaslampe bekannten sinnreichen Apparate, diesen wahrhaft in einen Gaserzeuger umwandeln würde.

Es leuchtet der Vortheil dieser Anwendung ein, denn das bessere, aus dem Oele gezogene Gas enthält nur ¼ seines Volumens ölbildendes Gas welche die einzige Quelle der Beleuchtungskraft derselben ist, mithin würde es eine ganz andere Sache mit dieser Flüssigkeit sein, die nur ein sehr verdichtetes, reines, ölbildendes Gas ist.

---

4) Verfahren, um die Anwesenheit der schwefligen Säure in der käuflichen Chlorwasserstoffsäure zu entdecken,

von

GIRARDIN.

(Annales de chimie et de physique. T. LXI.)

Man giesst in ein Glas ungefähr ½ Unze Chlorwasserstoffsäure und fügt dazu 2 — 3 Drachmen eines weissen Zinnchlorürs, welches durch die Luft noch nicht verändert ist, bewegt die Flüssigkeit mit einem Glasstabe und setzt 2 — 3 Mal so viel destillirtes Wasser hinzu.

Enthält die Säure keine schweflige Säure, so zeigt sich nach der Hinzufügung des Zinnchlorürs und Wassers keine bemerkbare Veränderung, das Salz löst sich auf und wird durch die Einwirkung der Luft ein wenig trübe. Aber der Gehalt von einer Spur von schwefliger Säure zeigt sich augenblick-

lich nach der Hinzufügung des Zinnchlorürs an der Trübung, die Säure wird gelb und fügt man jetzt Wasser hinzu, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas, die Flüssigkeit nimmt eine braune Farbe an, und setzt ein gleichgefärbtes Pulver ab. Diese Erscheinungen sind so deutlich, dass man auch nicht einen Augenblick an dem Dasein der schwefligen Säure zweifeln kann.

Einige Male zeigte sich die braune Farbe erst nach einigen Minuten, sie ist desto stärker, je mehr schweflige Säure zugegen ist. Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs findet einige Augenblicke nach dem Zusatze des Wassers Statt. Lässt man die gefärbte Flüssigkeit absetzen, so fällt ein gelbbraunes Pulver nieder, welches ein Gemisch von Schwefelzinn und Zinnoxyd ist.

Diese sonderbare Einwirkung ist leicht zu erklären. Ein Theil des Zinnchlorürs wandelt sich in Zinnchlorid um, und zwar auf Kosten der andern Menge, welche sich zersetzt; so wie das Zinn frei wird, wirkt es auf die schweflige Säure in der Art, dass es Zinnoxydul und Schwefelzinn bildet.

Die kleine Menge des Schwefelwasserstoffs, welche nach dem Zusatze von Wasser entsteht, nimmt ihren Ursprung aus der Zersetzung eines kleinen Antheils Schwefelzinns, welches durch die gegenwärtige Chlorwasserstoffsäure gebildet wird.

Um diese Erscheinungen zu erhalten, ist es wesentlich, das Zinnchlorür mit der Salzsäure vor dem Zusatz von Wasser in Berührung zu bringen, denn verdünnt man die Säure vorher, so zeigt sich nicht die geringste Färbung.

Dieses analytische Verfahren ist so einfach und sicher, dass man sich augenblicklich von der Gegenwart der Verunreinigung überzeugen kann. Es ist so genau, dass selbst $\frac{1}{100}$ der schwefligen Säure unserer Beobachtung nicht entgehen kann.

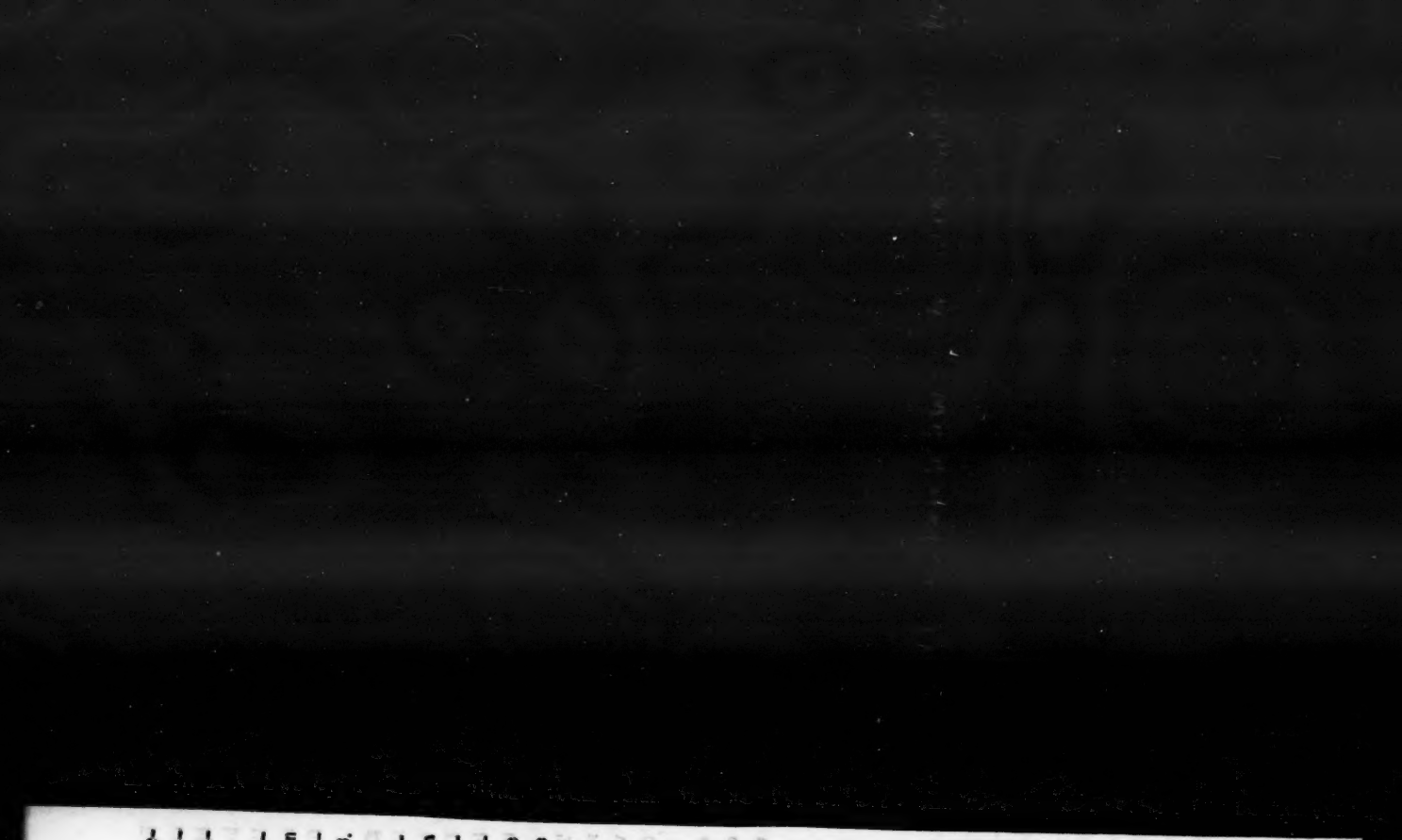
Bibliographischer Anzeiger.

Gehler's physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet von **Brandes, Gmelin, Horner, Muncke, Pfaff.** 6r Band. 2e Abtheilung. Mit Kupfertafeln XII — XXVI (in gr. 4.) und Charten I — IV. Leipzig. **Schwickert.** Subscriptionspreis: Druckpapier n. 4 Thlr., Schreibpapier 5 Thlr.

Pasley (T. H.), A theory of natural philosophy, on mechanical principles, divested of all immaterial chemical properties, shewing for the first time, the physical cause of continuous motion. 8. London.

Sigwart (G. C. L., Prof. der Medicin u. s. w.), Uebersicht der im Königreich Würtemberg und in den angrenzenden Gegenden befindlichen Mineralwässer und ihre Vorkommensverhältnisse. Mit 1 lithogr. und color. Karte (in Fol.). Gr. 8. Stuttgart. Schweizerbart. Geh. 10 Gr.

Métallurgie practique du fer, ou Atlas des machines appareils et outils actuellement employés à la fabrication de la fonte et du fer, avec un texte méthodique relatif à la conduite et aux résultats des opérations, renfermant tous les détails nécessaires pour exécuter les constructions. Par Leblanc et Walter. Livr. 4, 5. In 4. (8 B. u. 12 Kupfr.) Paris. Jede Lieferung 12 Fr. (Das Werk besteht aus 10 Lieferungen).



Chlorverbindungen.

I.

Ueber die bleichenden Chlorverbindungen,

von

MARTENS.
Professor der Chemie an der Universität zu Löwen.

(Annales de chimie et de physique. T. LXI. p. 296.)
(Frei und abgekürzt.)

1. *Ueber die Sauerstoffsäuren des Chlors.*

Man kennt jetzt, seit den letzten Arbeiten von Balard, 4 Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, welche alle Säuren sind und in der Art ihrer Zusammensetzung mit den Säuren des Schwefels übereinkommen:

Unterchlorige Säure	$Cl_2 O$	Unterschweflige Säure	$S_2 O_2$
Chlorige Säure	$Cl O_2$	Schweflige Säure	$S O_2$
Chlorsäure	$Cl_2 O_5$	Unterschwefelsäure	$S_2 O_5$
Ueberchlorsäure	$Cl_2 O_7$	Schwefelsäure	$S O_3$.

Die unterchlorige Säure, welche uns dieselbe Zusammensetzung wie das Chloroxydul mancher Chemiker darbietet, ist indessen eine vollkommen davon verschiedene Verbindung, wie Balard jetzt ausser Zweifel gesetzt hat. Das von Davy entdeckte Chloroxydul ist gewiss nichts anderes, als eine Mischung von Chlor und chloriger Säure, denn die Einwirkung des Wassers und des Quecksilberchlorürs auf diese Verbindung bestätigt diess durch die Trennung beider Gase aus der Mischung. Und wirklich entspricht die Formel, durch welche die Reaction ausgedrückt wird, welche das Gas hervorbringt, dieser Annahme:

$$2(K O, Cl_2 O_5) + 12(H Cl) = 2(K Cl_2) + 6(H_2 O) + 6(Cl_2 O)$$
$$= 2(K Cl_2) + 2(H_2 O) + 3(Cl O_2) + 9Cl.$$

Mithin kann das angenommene Chloroxydul, welches durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das chlorsaure Kali erfolgt, sehr wohl ein constantes Gemenge aus einem Volumen chloriger Säure = $Cl\ O_2$ und 3 Volumen Chlor sein. Diese Annahme rechtfertigt nicht allein die Beständigkeit der Zusammensetzung des Chloroxyduls, sondern sie erklärt auch die ungewöhnliche Verdichtung von $\frac{1}{6}$ des ganzen Volumens der Gase, denn ein Volumen chloriger Säure erleidet eine Verdichtung von $\frac{1}{3}$ seines Volumens der dasselbe constituirenden Gase; mithin muss in einem unwandelbaren Gemenge von einem Volumen chloriger Säure und von 3 Vol. Chlor eine Verdichtung von $\frac{1}{6}$ des Gesammtvolumens der Gase Statt finden. Die Art der Verdichtung bestätigt auch die Annahme von Soubeiran, dass das Chloroxydul von Davy nur ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure sei.

Die zweite Verbindung des Sauerstoffs mit Chlor, welche man durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali erhält, und zwar nach der Angabe Stadion's, ist eine Säure und zwar deshalb, weil sie vollkommen die Alkalien neutralisirt und weil es nach der elektrochemischen Theorie unmöglich ist, dass ein Chloroxyd, welches mehr Sauerstoff als die unterchlorige Säure enthält, weniger bemerkliche Eigenschaften der Säuren darbieten sollte, als die letztere. Wir nennen diess Gas chlorige Säure und die Salze, die sie mit den salzfähigen Oxyden bildet, Chlorite.

Die Chlorsäure = $Cl_2\ O_5$ ist der Unterphosphorsäure und Unterschwefelsäure zu vergleichen, sie sollte eigentlich den Namen Unterchlorsäure führen, um den Namen Chlorsäure, nach den Regeln der Nomenclatur für die sauerstoffreichste Verbindung aufzubewahren. Die Chlorsäure zersetzt sich in der Hitze und selbst nach langer Zeit in der Kälte in chlorige Säure und Ueberchlorsäure, wie die Unterschwefelsäure sich in schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt; es genügt schon, sie nur sehr mässig zu erwärmen, um ihr einen starken Geruch nach chloriger Säure zu entlocken, und die Säure durch einen Theil des in derselben zurückbleibenden Gases gelb zu färben. Die Analogie zwischen den Chlor- und Schwefelsäuren würde vollständig sein, wenn die Ueberchlorsäure die Formel $Cl_2\ O_6$ besässe, wie auch schon Gay-Lussac es nach der Art der

Reaction beim Entstehen der Säure, angenommen hat. Alle Erscheinungen, unter welchen die Säure sich erzeugt, erklären sich besser, wenn man ihr die Formel $Cl_2 O_6$ giebt. Es würde wichtig sein, die Analyse dieser Säure zu wiederholen.

2. Ueber die Chlorite.

Die Chlorite, oder die mehr oder weniger neutralen Verbindungen der chlorigen Säure mit den Basen, sind wenig beständige Salze, wegen der geringen Beständigkeit der chlorigen Säure. Sie sind indessen immer noch beständiger, als die Salze der unterchlorigen Säure Balard's; sie zersetzen sich nicht bei einer geringen Erhöhung der Temperatur, fällen das salpetersaure Silberoxyd, und haben die, sie bestimmt unterscheidende Eigenschaft, bei dem Zusammentreten mit einer Mineralsäure oder einer starken organischen Säure, selbst wenn sie mit Wasser verdünnt sind, unter lebhaftem Aufbrausen chlorige Säure zu entwickeln. Die Salze, welche ich bisher untersucht habe, sind auflöslich in Wasser; es sind diess die Salze von Kali, Natron, Baryt und Kalk. Man erhält sie sehr leicht, indem man das, nach Stadion's Angabe entwickelte Gas langsam in eine Lösung der drei erstern Basen oder in Kalkmilch so lange streichen lässt, bis von der Flüssigkeit nichts mehr aufgenommen wird; man erhält völlig neutrale Auflösungen, welche das Lackmuspapier sehr stark bleichen und nach Zusatz einer selbst schwachen Säure eine grosse Menge der chlorigen Säure entwickeln. Berzelius glaubte, dass sich unter diesen Umständen nur ein Gemenge eines Chlormetalls und eines Chlorats bilde, aber wenn man eine starke Lösung beider Verbindungen macht, und sie selbst mit chloriger Säure sättigt, so entwickelt sich durch Hinzufügung einer andern Säure eine kaum in Betracht kommende Menge der chlorigen Säure. Die im erstern Falle erhaltenen Salze sind wirkliche Verbindungen der chlorigen Säure mit den alkalischen Basen.

Man könnte an die Nichtexistenz der Chlorite glauben, denn während des Durchstreichens der Säure durch eine concentrirte Kalilösung bildet sich nach einiger Zeit eine grosse Menge Kalichlorat, und in der Lösung bleibt Chlorkalium; allein die Bildung dieses Salzes findet nur dann Statt, wenn die Lösung bereits mit einer gewissen Menge des Chlorits beladen

ist, und der Unlöslichkeit des Chlorats in der Menge der Flüssigkeit, mit der man arbeitet, untergeordnet. Mithin bildet es sich nicht, wenn man Kalkmilch sättigt, nicht wenn man eine schwache Lösung von einem Theile Kali in 30 Theilen Wasser anwendet. In allen Fällen kann das Kalichlorit nicht in so concentrirten Lösungen ohne Zersetzung erhalten werden, wie die bleichende Kaliverbindung, weil seine freiwillige Zersezzung verhältnissmässig mehr Chlorat als die der genannten Kaliverbindung erzeugt. Da das Chlorat des Natrons mehr löslich als das Kalichlorat ist, so sieht man leicht ein, dass es möglich sein wird, eine concentrirtere Lösung des Natronchlorits als des Kalichlorits zu erhalten; auch dann, wenn man durch eine Lösung von einem Theil Natron in Alkohol, mit 5 — 6 Theilen Wasser verdünnt, chlorige Säure streichen lässt, bis nichts mehr davon aufgenommen wird; auf diese Weise erhielt ich eine sehr stark entfärbende Flüssigkeit, die auch nicht eine Spur von Salz während der Arbeit hatte fallen lassen, und so mit Chlorit beladen war, dass, als man sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte, ein so heftiges Aufbrausen der chlorigen Säure entstand, dass durch die freiwillige Zersetzung eine starke Explosion Statt fand.

Die chlorige Säure kann, wie die andern Säuren, neutrale und basische Salze bilden. Lässt man sie durch eine alkalische Lösung streichen, so wird das Gas ohne Färbung der Flüssigkeit aufgenommen, die denn noch immer eine alkalische Reaction zeigt, und selbst bei grosser Dichtigkeit kein Chlorat fallen lässt. Dieses erste Chlorit hat eine alkalische Reaction, bleicht nur durch Zusatz einer andern Säure, aber entwickelt damit eine grosse Menge chloriger Säure. Man kann die Lösung bei gelinder Wärme, oder besser im luftverdünnten Raume entwässern, ohne dass eine Zersetzung einträte und kann sie so in fester Gestalt erhalten. Ich selbst erhielt das basische Salz in sehr kleinen blättrigen Krystallen, welche man für Kalichlorat halten könnte, allein sie unterschieden sich durch die lebhafte Entwickelung der chlorigen Säure, nachdem man sie mit Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt war, übergoss, was hingegen beim Kalichlorat ohne Wirkung bleibt. Die Auflösung eines solchen Chlorits erhält sich nur auf un-

bestimmte Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, beim Schutze vor der Luft und im festen Zustande unverändert.

Lässt man durch eine Lösung des basischen Salzes chlorige Säure streichen, bis diese nichts mehr davon aufnimmt, so tritt ein Zeitpunct ein, wo die Flüssigkeit durch Absorption des Gases gefärbt wird, sie verliert ihre alkalische Reaction, und lässt bald eine grosse Menge chlorsauren Kalis (Kalichlorats) fallen, besonders wenn man mit einer concentrirten Lösung arbeitet und mit der Gasentwickelung fortfährt; ist hingegen die Kalilösung sehr schwach, so erhält man ein neutrales, sehr bleichendes Chlorit ohne Fällung von Kalichlorat. Selbst wenn diese Flüssigkeit bereits gesättigt ist, nimmt sie noch chlorige Säure auf, welche derselben eine dunkelgelbbraune Farbe giebt; indessen geht diese letztere Menge bei Berührung mit der Luft fort, und wird vollständig bei Erhitzung bis 80° verjagt. Diese letztere, länger fortgesetzte Temperatur zersetzt alles Chlorit in Chlorat und Chlorkalium.

Da das neutrale Salz nicht in einer concentrirten Lösung unzersetzt erhalten werden kann, so sieht man leicht ein, dass es beim Abdampfen in chlorsaures Kali und Chlorkalium zerfallen muss. Lässt man sie in der Kälte unter einer grossen Glocke verdampfen, neben Aetzkalk, so erhält man einen Rückstand, der aus 6 Theilen chlorsaurem Kali und einem Theile Chlorkalium besteht. Hieraus schloss ich, dass die Zusammensetzung des neutralen chlorigsauren Kalis repräsentirt werde durch: $Cl_2\ O_4 + K\ O$,

Denn: $6(Cl_2\ O_4 + K\ O) = 5(Cl_2\ O_5 + K\ O) + (Cl_2\ K)$.

Man sieht aus dieser Formel sehr gut die Erklärung der erhaltenen Resultate. Alle neutralen Chlorite von Kali, Natron, Baryt und Kalk verhalten sich gleich gegen Lackmuspapier; unter einer grossen Glocke neben Aetzkalk verdampft, hinterlassen sie eine nicht bleichende Verbindung, welche auf Kohlen geworfen eben so wenig, wie durch concentrirte Schwefelsäure chlorige Säure entwickelt. Es war leicht, bei den verdampften Chloriten des Kalis und Natrons, das chlorsaure Salz vom Chlormetalle an den Krystallen zu unterscheiden.

Es ist leicht einzusehen, warum die basischen Chlorite beständiger sind, als die neutralen Salze, denn eben durch ihre

Zusammensetzung sind sie weniger geneigt, sich in Chlorat und Chlormetall umzuwandeln; man hat:

$$6(Cl\,O_2 + K\,O) = 3(Cl_2\,K) + 3(Cl_2\,O_5 + K\,O) - 3(Cl_2).$$

Ohne Zweifel kann man die Kali- und Natronverbindung mit Ueberschuss der Basis bis zur Trockne abdampfen, ohne dass sie sich in Chlorat und Chlormetall zersetzen, wie es bei den neutralen Salzen der Fall ist. Ich habe gefunden, dass man selbst bis 50° C. das Kalichlorit erhitzen kann und dann eine gestaltlose sehr stark entfärbende Verbindung erhält, welche mit einer schwachen Säure viel Chlor entbindet.

Diess erklärt, wie gewisse Chemiker eine feste bleichende Natronverbindung durch rasches Verdampfen erhalten konnten, während andern diess nicht gelang; ohne Zweifel hatten die einen eine neutrale, die andern eine basische Verbindung.

Die Chlorite mit einem Ueberschusse an chloriger Säure, in der Auflösung erhalten, werden sauer und enthalten freie Chlorsäure; diess ist ohne Zweifel die Folge der Zersetzung der überschüssigen chlorigen Säure, welche sich, wie bekannt, in Wasser, Chlor und Chlorsäure umwandelt.

Die aufgelösten neutralen Chlorite zersetzen sich theilweise durch Einwirkung eines Stromes Kohlensäure. Indessen ist die Zersetzung nicht vollständig, selbst wenn man in eine Kalkchloritlösung mehrere Stunden hindurch Kohlensäure streichen lässt. Während dieser Einwirkung bemerkt man, dass die ungefärbte Flüssigkeit sich von der frei werdenden chlorigen Säure färbt. Diese Erscheinung endigt aber sogleich, wenn das Strömen von Kohlensäure hinlänglich lange gedauert hat und die gefärbte Flüssigkeit wird farblos; später wirkt die Kohlensäure auf die Flüssigkeit nicht mehr ein, so dass man sie vollständig zersetzt glaubt, aber man sieht leicht ein, dass sie in diesem Zustande noch viel chlorige Säure enthält, weil die Schwefelsäure dieselbe gelb färbt und chlorige Säure entwickelt. Es scheint demnach, als wenn die Kohlensäure die neutralen Salze nur in basische verwandele oder auch in kohlensaure Chlorite (carbonato-chlorites).

Die neutralen Chlorite haben eine sehr stark bleichende Kraft, sie sind, wie das Chlor und die Chloroxyde, im Stande, Körper zu oxydiren und das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd augenblicklich umzuwandeln. Unterwirft man sie bei

der Siedehitze der Destillation, so entlassen sie wenig chlorige Säure und der Rückstand enthält Chlorat und Chlormetall, zeigt wegen Entweichung der chlorigen Säure eine alkalische Reaction; oder vielleicht auch, weil die Flüssigkeit vorher noch etwas alkalisch war, was durch das Lackmuspapier nicht zu entdecken war.

Eine Mischung von Chlorit und Chlormetall lässt nur nach Hinzufügung einer andern Säure chlorige Säure entweichen; diess zeigt, dass die bleichenden chlorhaltigen Oxydverbindungen nur unter denselben Umständen Chlor entwickeln, mithin nur betrachtet werden können als Mischungen von Chlorit mit Chlorür, wie wir auch schon früher annahmen.

3. Ueber die unterchlorigsauren Verbindungen.

Die Unterchlorite, welche **Balard** zu Montpellier entdeckte, haben vieles übereinstimmende mit den Chloriten, entfärben und haben eine eben so grosse oxydirende Kraft wie diese. Sie sind ziemlich beständig, wenn sie mit einem Ueberschuss von Basis verbunden sind und können ohne Zersetzung abgedampft werden; die neutralen Salze haben nur ein kurzes Dasein. Eine geringe Erhöhung der Temperatur oder die Concentration der Lösung bestimmt die Zersetzung in chlorsaures Salz und Chlormetall, mit Sauerstoff- Entwickelung.

Man unterscheidet die Chlorite von den Unterchloriten vollständig dadurch, dass nach Hinzufügung einer Säure nur chlorige Säure allein oder mit Chlor gemischt entweicht, hingegen wenn ein vorher mit einem Chlormetall gemischtes Unterchlorit mit Säure zersetzt wird, diess nur reines Chlor entwickelt; hieraus folgt ohne Zweifel, dass durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure aus der unterchlorigen Säure des Unterchlorits nur Chlor entwickelt werde, oder eine Zersetzung beider Säuren sich bildet, nach der Formel: $Cl_2\ O + 2(Cl\ H) = (H_2\ O) + 4Cl$, welche die bekannte Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die unterchlorige Säure bezeichnet. Diese Erscheinung, welche man nicht bei den mit Chlormetallen gemengten Chloriten beobachtet, weil eben die Salzsäure keine Einwirkung auf die chlorige Säure zeigt, ist vollkommen der gleich, welche eine Säure von hinreichender Stärke auf ein Gemenge eines chlorsauren Salzes mit einem Chlormetalle ausübt, es entweicht in

der Kälte unter Aufbrausen chlorige Säure, mit einem gleichen Volumen Chlor gemischt, wie es mich die Erfahrung lehrte; wir erklären uns diess leicht durch folgende Formel:

$Cl_2 O_5 + 2(H Cl) = H_2 O + 2(Cl O_2) + 2Cl$, welche die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Chlorsäure ausdrückt. Die Reaction, welche, wie man allgemein sagt, in der Kälte nur Chlor und Wasser erzeugt, bringt nach meinen Untersuchungen eine starke Entbindung der chlorigen Säure mit Chlor gemengt, hervor. Diese Reaction erleichtert besonders die Zersetzung der Chlorate und Chlormetalle durch die Säure; denn ich habe gefunden, dass die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur keine besondere Einwirkung, weder auf chlorsaures Kali noch auf Chlorkalium zeigt, dieselben dennoch zersetzt, wenn sie vereinigt sind, und daraus sehr lebhaft chlorige Säure und Chlor in gleichen Mengen entbindet. Nach denselben Gesetzen wird Jodkalium und jodsaures Kali im gemischten Zustande, selbst durch eine schwache Säure, zersetzt; sogar die Kohlensäure thut diess mit Ausscheidung von Jod, wie diess Gay-Lussac bereits darthat. Diese Erscheinung erklärt überdiess noch, wie Jodsäure und Jodwasserstoffsäure, sich gegenseitig zersetzend, Wasser und Jod bilden.

Die Eigenschaft der Unterchlorite, Chlor beim Hinzufügen einer schwachen Säure zu entwickeln, wenn sie vorher mit einem Chlormetalle gemischt sind, eine Eigenschaft, welche sie mit den Chlorverbindungen der Oxyde gemein haben, hat nicht wenig dazu beigetragen uns glauben zu machen, dass diese letzteren nichts anderes wären, als eine Mischung von Chlormetallen mit Unterchloriten und dass diese es wären, welche ihnen ihre Grundeigenschaften und die bleichende Kraft gäben. Allein diese Umstände können uns nicht veranlassen diese bleichenden Chlorverbindungen als Mischungen von Unterchloriten mit Chlormetallen zu betrachten, und die Fällung des Jods aus einem Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kali durch eine schwache Säure kann uns nicht berechtigen, mit diesen ungefärbten aufgelösten Mischungen eine den bleichenden Chlorverbindungen analoge Jodverbindung, wo die Farbe schon allein, unabhängig von den andern Eigenschaften, zur Unterscheidung hinreicht, zu verwechseln.

Die Unterchlorite, selbst wenn sie mit Chlormetallen gemischt sind, unterscheiden sich dennoch von den Chlorverbindungen mit Oxyden, weil eine geringe Temperaturerhöhung sie stets zersetzt und Sauerstoff entwickelt; allein diese Entwickelung findet niemals Statt, wenn man Chlorkali kocht; dieses widersteht einer Temperatur von 50—60° ohne sich zu zersetzen, und wenn kein Ueberschuss von Chlor vorhanden ist, kann man es selbst bis 80° ohne Zersetzung erhitzen. Die Unterchlorite sind sehr wenig beständig und zersetzen sich freiwillig in wenigen Tagen; das Chlorkali und Chlornatron (hierunter sind immer die bleichenden Verbindungen verstanden, D. H.) erhalten sich im Gegentheil sehr lange, wenn sie vor Luft und Licht geschützt sind.

Das Chlorkali und Natron mit Ueberschuss von Chlor, wie man sie auf directem Wege bereitet, d. h. dadurch, dass man in eine Lösung des Oxyds so lange Chlor streichen lässt, als es noch von derselben aufgenommen wird, zeigen uns eine sehr beachtenswerthe, noch nicht bekannte Eigenschaft, die nicht durch die Annahme erklärt werden kann, dass diese Verbindungen Gemenge von Chlormetallen und Unterchloriten seien. Diese Eigenschaft, welche ich sorgfältig bestätigt habe, besteht darin, dass, wenn man sie in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte destillirt, sie sich beim Sieden zersetzen, ohne weder Sauerstoff zu entwickeln noch eine bemerkbare Menge Chlor; es entsteht unterchlorige Säure, welche sich mit dem Wasserdampfe in der Vorlage verdichtet. Diese Flüssigkeit zeigt alle Eigenschaften der Balard'schen unterchlorigen Säure, sie hat denselben Geruch, bleicht wie jene, zersetzt wie diese in der Kälte die Oxalsäure mit Aufbrausen von Kohlensäure, entwickelt wie diese Chlor aus dem Chlornatrium, übt dieselbe Einwirkung auf Eisenfeile aus, aber in dem Verhältniss ihrer Verdünnung, eine geringere. Theilt man die Producte der Destillation, so findet man, dass das erste Destillat etwas freies Chlor enthält, was man durch den Geruch findet, die Flüssigkeit aber hat alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure. Man muss die Destillation unterbrechen, wenn die Hälfte übergegangen ist, weil die zurückbleibende Flüssigkeit beinahe völlig zersetzt ist und nur noch Chlorkalium oder Chlornatrium ent-

hält, gemischt mit etwas chlorsaurem Salze, dessen Bildung nur eine unwesentliche zu sein scheint.

Wenn man anstatt dieser Chlorverbindungen neutrale Chlorverbindungen, die durch doppelte Zersetzung von Chlorkalk erhalten sind, oder Chlorkalk selbst destillirt, so erhält man im Destillate nur Wasser mit schwachen Spuren der unterchlorigen Säure oder Chlor. Die atomistische Formel entspricht vollkommen diesen verschiedenen Resultaten, denn man hat:

$$Cl_2 + Cl_2, K\,O = Cl_2\,K + Cl_2\,O.$$

Demnach kann das freie oder überschüssige Chlor, welches in der auf directem Wege bereiteten Chlorverbindung enthalten ist, vermöge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff, die Zersetzung der Chlorverbindung begünstigen, weil dieselbe stets strebt sich in Chlormetall umzuwandeln, und auf diese Weise unterchlorige Säure zu bilden. Ohne freies Chlor wäre es unmöglich, Rechenschaft von der Bildung der unterchlorigen Säure, unter diesen Umständen zu geben, wenn man nicht annehmen wollte, dass der Rückstand der Destillation alkalisch wäre, was indessen nicht der Fall ist. Man müsste in diesem Falle haben:

$$2(K\,O + Cl_2) = Cl_2\,O + K\,Cl_2 + K\,O.$$

Das Ergebniss dieser Destillation der mit Chlor übersättigten Chlorverbindung würde nicht erklärbar scheinen, nach der Balard'schen Hypothese über ihre Zusammensetzung, weil dann das überflüssige Chlor das Unterchlorit zersetzen und augenblicklich auf das freie Oxyd wirken müsste, um nämlich mit demselben noch unterchlorige Säure, welche sich entwickelt, und ein neutrales Chlormetall, welches zurückbleibt, zu bilden; eine Reaction, die sehr zusammengesetzt und wenig zulässig scheint.

Man weiss, dass die, mit einem Chlormetall der ersten Reihe, z. B. mit Chlornatrium, versetzte unterchlorige Säure sich mit Aufbrausen zersetzt und dass im Rückstande eine dem Chlornatron ähnliche Verbindung zurückbleibt, welche, wie die auf gewöhnlichem Wege erhaltene, bleicht. Diese Einwirkung ist leicht nach folgender Formel zu erklären:

$$Cl_2 + O + Na\,Cl_2 = Cl_2 + Cl_2, Na\,O.$$

Hingegen müssen diejenigen, welche annehmen, dass die bleichenden Chlorverbindungen Gemische aus Chlormetallen und

Unterchloriten sind, mit Balard annehmen, dass die unterchlorige Säure theilweise die Alkalichlormetalle mit Bildung einer Mischung von Chlormetallen und Unterchloriten, zersetze; aber es ist schwer, wenn nicht unmöglich zu glauben, dass die unterchlorige Säure ein Chlormetall zersetzen könne, indem es diese sehr festen Verbindungen in solche ephemere, wie die Unterchlorite sind, umwandele.

Endlich beobachtete Balard, dass die unterchlorige Säure sich nicht mit dem Eisenoxyde vereinigen könne, wiewohl Grouvelle uns eine bleichende lösliche Eisenoxydverbindung kennen gelehrt hat; diess kommt daher, weil Balard eben diese bleichende Verbindung als Mischung von Chlormetallen mit unterchloriger Säure betrachtet und so erklärt, wie diese Verbindung bei der Destillation unterchlorige Säure geben könne. Aber das Chlorkali, auf directem Wege bereitet und mit Chlor übersättigt, giebt ebenfalls bei der Destillation unterchlorige Säure und Chlorkalium; diess lässt uns auf eine analoge Zusammensetzung schliessen. Ich selbst fühle mich bewogen zu glauben, dass die Bildung der unterchlorigen Säure nach dem Balard'schen Verfahren, mit Quecksilberoxyd, der Bildung einer bleichenden Chlorverbindung unterworfen ist; denn wirft man mit Wasser geschlämmtes und feuchtes rothes Quecksilberoxyd in eine Flasche mit Chlorgas und schüttelt diese, so sieht man dasselbe sich völlig auflösen, wenn man nur nicht zu viel Oxyd und zu wenig Wasser anwandte und augenblicklich bildet sich eine sehr stark bleichende Quecksilberoxydverbindung, welche alles Quecksilberoxyd aufgelöst enthält. Wird diese Verbindung destillirt, so giebt sie nothwendiger Weise unterchlorige Säure, selbst ohne Ueberschuss von Chlor und dient folglich besser wie alle andere analogen Chlorverbindungen zur Bildung der unterchlorigen Säure; denn man hat:

$$\underbrace{2(Hg\,O + Cl_2)}_{\text{bleichende Chlorverbindung.}} = \underbrace{Cl_2\,O}_{\text{unterchlorige Säure.}} + \underbrace{Hg\,Cl_2, Hg\,O.}_{\text{Oxychlorid des Quecksilbers.}}$$

Da das Oxychlorid wenig löslich in Wasser ist, so sieht man leicht ein, dass, wenn man die bleichende Chlorverbindung des Quecksilberoxyds mit rothem Quecksilberoxyd in einer Flasche mit Chlor und Wasser schüttelt und man so viel Quecksilberoxyd anwandte, dass alles Chlor gesättigt werden kann,

und nur wenig Wasser anwendet, sich die bleichende Verbindung zersetzen muss in Folge der Unlöslichkeit des Oxychlorids und dass es durch Zersetzung der unterchlorigen Säure, welche aufgelöst mit ein wenig Quecksilberoxyd verbunden, oder vielmehr mit der Chloroxydverbindung gemischt zurückbleibt, sich wie in dem von Balard empfohlenen Verfahren ausscheiden muss.

Hiernach sieht man leicht ein, dass die bleichende Quecksilberverbindung stets, wenn sie in starker Lösung angewandt wird, durch freiwillige Zersetzung in unterchlorige Säure und unlösliches Oxychlorid, eine weit concentrirtere unterchlorige Säure geben kann, wie die gleichartige Kaliverbindung, welche nicht für eine ähnliche Zersetzung empfänglich ist, und welche stets einen Ueberschuss von Chlor haben muss, um durch ihre Zersetzung diese Säure zu erzeugen.

Die Destillation der gleichen Chlorverbindungen von Zink und Kupferoxyd, erhalten durch Berührung der mit Wasser gemischten Oxydhydrate mit Chlor in einer Flasche, wie es uns Grouvelle lehrte, geben der Quecksilberverbindung gleiche Producte. Diess lässt uns vermuthen, dass die Reaction unter allen Verhältnissen dieselbe sei.

Ohne Zweifel geschieht diess, weil Kupfer und Zinkoxyd mit dem Chlor auflösliche Verbindungen bilden und weil ihre Salze nicht durch neutrale bleichende Chlorverbindungen der ersten Reihe, z. B. des Kalis, gefällt werden, wie diess bei den andern metallischen Salzen der 4 letzten Abtheilungen geschieht. Diess ist ein ausgezeichnetes Mittel um zu sehen, ob eine Auflösung des Kalis oder Natrons mit Chlor gesättigt ist, denn diess letztere wird dadurch bestätigt, dass dieselbe nicht mehr die Quecksilberchloridlösung fällt.

Balard bezieht stets auf die Gleichheit der Unterchlorite mit den auflöslichen bleichenden Verbindungen ihre grossen bleichenden und oxydirenden Eigenschaften, welche denen der letzteren ähnlich sind. Wie diese, sagt er, die Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze umwandeln, so können sie auch, wie das oxygenirte Wasser zur Wiederherstellung der Gemälde dienen, in welchen die vom Maler angewandte weisse Farbe durch Umwandlung des kohlensauren Bleies in Schwefelblei, schwarz geworden ist; allein die Chlorite haben vollkommen

dieselbe Wirkung, sie entfärben eben so gut wie die Unterchlorite, wenn sie nicht einen Ueberschuss von Basis haben.

Man hat zu Gunsten der Ansicht von Berzelius über die Zusammensetzung der bleichenden Verbindungen, die Art der Einwirkung des neutralen salpetersauren Silberoxyds auf diese Verbindungen angeführt. Es bildet sich nach Balard durch die Vermischung beider Auflösungen ein Niederschlag von Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit ist während einiger Augenblicke sehr bleichend; bald aber zersetzt und trübt sie sich. Diess zeigt, sagt man, dass eine Bildung von Chlorsilber und Silberchlorit oder Unterchlorit Statt fand, welche dann in der Auflösung einige Zeit ohne Zersetzung blieb. Diess würde nun beweisen, dass die bleichende Verbindung ein Gemisch von Chlorsilber und Silberchlorit sei, aber es ist natürlicher anzunehmen, dass bei Einwirkung des salpetersauren Silberoxyds auf Chlorkalk oder Chlorkali sich eine bleichende Silberoxydverbindung bilde und dass diese letztere kaum gebildet oder im Augenblicke der Bildung sich augenblicklich in Chlormetall und chlorsaures Silberoxyd, wegen Unlöslichkeit des ersteren verwandele; wir sehen dasselbe bei einer starken Lösung des Chlorkalis, welches sich in Folge der Schwerlöslichkeit des chlorsauren Kalis in dieses und Chlorkalium zersetzt.

Nicht bewährt hat sich bis jetzt die Ansicht, dass die bleichenden Verbindungen Gemenge von Unterchloriten und Chlormetallen sein sollen. Alle Thatsachen stimmen im Gegentheil darin überein, dass man diese Verbindungen wie schwache Vereinigungen des Chlors mit einer salzfähigen Basis betrachten könne. Nichts endlich weist die Annahme der Existenz gleicher Verbindungen zurück, denn es scheint noch nicht bewiesen, dass der Schwefel bei seiner Einwirkung auf die Oxyde der Hypothese von Berzelius Bestätigung für die bleichenden Chlorverbindungen giebt; kann er sich nicht unter gewissen Umständen vollkommen mit den Oxyden als solchen verbinden und Schwefeloxydverbindungen bilden? Besonders das berechtigt uns diess zu glauben, dass der niedergeschlagene Schwefel sich bei wenig erhöhter Temperatur von 10—20° in einer Kali- oder Natronlösung auflöst, welche sich nach den ersten Theilen des aufgelösten Schwefels färbt, und dass der Schwefel durch Chlorwasserstoffsäure nur einen Niederschlag von Schwefel ohne

Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff giebt. Ich bin gezwungen zu glauben, dass alle alkalichen auf nassem Wege bereiteten Schwefelverbindungen einen Antheil Schwefel enthalten, welcher mit dem Oxyde verbunden ist.

Nachdem ich diese Arbeit beendet hatte, hegte ich keinen Zweifel mehr, dass die Bildung des chlorsauren Kalis bei Absorption des Chlors durch eine Kalilösung, die Folge der Zersetzung der vorhergebildeten bleichenden Verbindung sei und dass diese Zersetzung nur die Folge der Schwerlöslichkeit des chlorsauren Kalis, unabhängig von der Hitze, die sich während der Absorption erzeugt, sei, wie nämlich Morin (Annales de chimie et de physique tom. XXXVIII) meint. Ich liess Chlor durch eine siedende Lösung von einem Theile Kali in 4 Theilen Wasser streichen, das Chlor wurde in grosser Menge aufgenommen, wie wenn die Auflösung kalt gewesen wäre und es bildete sich nur eine bleichende Verbindung, ohne Absetzung von chlorsaurem Kali. Nachdem die Lösung gesättigt war, was ich daran erkannte, dass dieselbe nicht durch Quecksilberchlorit gefällt wurde, liess ich sie erkalten, und bald bildete sich ein Niederschlag von chlorsaurem Kali, die Lösung verlor fast völlig ihre bleichende Eigenschaft, so dass ein Streifen geröthetes Lackmuspapier, welches in der heissen Lösung augenblicklich weiss wurde, mehrere Minuten in der kalten Flüssigkeit ungebleicht blieb. Diess beweist, dass die kalte Flüssigkeit weit weniger Chlorkali enthält, wie die heisse.

Diese Untersuchungen scheinen noch einen mächtigen Beweis zu liefern gegen die Meinung derer, welche die bleichenden Chlorverbindungen den Unterchloriden zugesellen. Die letztern Salze, so wenig beständig, zersetzen sich bei geringer Temperaturerhöhung nach Balard's Beobachtungen und es ist unmöglich anzunehmen, dass beim Durchstreichen des Chlors durch eine siedende Lösung von Kali, sich ein Unterchlorit bilden könnte und so eine bleichende Flüssigkeit erhalten werde, die in allen Stücken dem Chlorkali gleich sei.

Diese hat ganz andere Eigenschaften, wie die Unterchlorite, die man durch Sättigung eines Alkalis mit unterchloriger Säure erhält. Auch ist es leicht zu erkennen, dass Chlorkali oder Natron, nicht vollständig mit Chlor gesättigt, wie das, welches man durch doppelte Zersetzung mit Chlorkalk erhält,

lange Zeit ohne Verlust ihrer bleichenden Kraft gesiedet werden können, und dass sie sich nicht früher zersetzen, als bis ihre Lösungen durch zu grosse Verdichtung dahin gekommen sind, dass sie ein schwerlösliches Chlorat in der übrigen Flüssigkeit bilden.

Hieraus folgt, dass, wenn man aus der Chlorkalilösung ohne Ueberschuss von Chlor das chlorsaure Kali erhalten will, man sie durch Sieden verdichten muss, weil sonst ein Verlust an Chlorat entsteht; ist hingegen ein Ueberschuss von Chlor vorhanden, wie diess bei der directen Sättigung Statt findet, so muss man nicht, um alles bleichende Salz in Chlorat umzuwandeln, die Flüssigkeit bei 100° C. abdampfen, weil man dann einen Theil derselben in unterchlorige Säure, welche entweicht, und in Chlorkalium zerlegt. In diesem Falle muss man, um die grösst-möglichste Menge des chlorsauren Kalis zu erhalten, bei einer Temperatur von 50—60° die Lösung verdampfen, damit nicht das vorher Bemerkte eintrete.

II.

Von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf manche Sulphate und insbesondere auf Kupfersulphat,

von

Robert Kane.

(The London and Edinb. Philosoph. Magazine. Mai 1836.)

Die nachstehenden Versuche wurden in Folge einiger bei der Untersuchung anderer Körper zufällig erhaltenen Resultate angestellt, und, da sie ein gewisses Interesse in Beziehung auf die Theorie der Wasserstoffsäuren haben und zugleich die Zahl der in der Chemie gewonnenen wahren Thatsachen vermehren, hielt ich sie der Aufmerksamkeit nicht ganz unwürdig.— Wenn man Kupfervitriol ($\dot{Cu}\,\ddot{S}$) + 5$\dot{H}$ in flüssiger Chlorwasserstoffsäure auflöst bemerkt man eine beträchtliche Verminderung der Temperatur, nämlich, von 65° bis gegen 35°. Die Lösung wird dunkelgrasgrün und schiesst abgedampft zu krystallinischen Nadeln von Kupferchloridhydrat an. Hat man vorher eine dem Atomengewichte entsprechende Kupfersulphatmenge genommen und die Lösung durch die Hitze betrieben, so erstarrt beim

Abkühlen das Ganze zu einer fasrigen Masse von Kupferchloridhydrat und es findet sich kein Rückstand von unzersetztem Kupfervitriol. Die Schwefelsäure bleibt im Wasser zurück. Hatte man das Atomenverhältniss nicht genau getroffen, so finden sich kleine Krystalle von Kupfervitriol durch die Chloridmenge zerstreut; doch kann man diese leicht rein gewinnen, wenn man auf die anzuwendende Atomenmenge genau achtet. Bei dieser Zersetzung sehen wir offenbar die gewöhnlichen Gesetze der chemischen Verwandtschaft gänzlich vernichtet. Die Schwefelsäure nimmt eine viel höhere Stelle in der Stärke der chemischen Verwandtschaft ein, als die Chlorwasserstoffsäure, und dennoch wird sie durch die letztere völlig aus ihrer Verbindung mit dem schwarzen Kupferoxyd ausgetrieben. Die Theorie dieser Zersetzung ist sehr leicht zu verstehn. Vorhanden waren $\dot{Cu}\,\ddot{S} + 5\dot{H} + \dot{Cl}\,H$ und gebildet werden $\dot{Cu}\,\dot{Cl} + \ddot{S} + 6\dot{H}$; das plötzliche Freiwerden der grössern Menge Wasser aus ihrem festen Zustand im blauen Vitriol erzeugt die merkwürdige Herabsetzung der Temperatur.

Ich habe einige Male bemerkt, dass, wenn das krystallisirende Kupferchlorid längere Zeit mit der starken, sauren Mutterlauge in Berührung gelassen wurde, eine Rückwirkung Statt findet und kleine Sulphatkrystalle nach und nach wie durch die Masse ausgestreut erscheinen. Ich analysirte zu wiederholten Malen diese Krystalle, um mich zu versichern, ob sich ein Sulphat aus dem Kupferchlorid, wie Péligot's Chromat aus Kaliumchlorid, gebildet hätte, aber ohne weitern Erfolg; denn man konnte keine bestimmte Verbindung nachweisen.

Diese interessante Reaction machte es zu einer Sache von Wichtigkeit, genau zu bestimmen, wie Kupfersulphat auf trocknes chlorwasserstoffsaures Gas wirkt. Die für diesen Zweck angestellten Versuche wurden folgender Maassen geführt. Ein in der Mitte zu einem Kolben ausgeblasenes Rohr ward an seinen beiden Enden mit starken Glasröhren verbunden, in welche letztere man Stücke trockenen Calciumchlorids gebracht hatte. Das eine Rohr ward an seinem andern Ende mit einer Retorte in Verbindung gesetzt, in der Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Vitriolöl auf geschmolzenes Natriumchlorid entwickelt ward. Das andere austrocknende Rohr war von viel geringerer Grösse, um sein Gewicht auf einer feinen Waage genau

bestimmen zu können; an dem entfernten Ende desselben war ein kleinen Federkiel angebracht, durch welchen das überschüssige Gas entwich. Das Kupfersulphat ward fein gepulvert in den oben erwähnten vorher gewogenen Kolben eingebracht und das Ganze dann von neuem gewogen, um die angewandte Menge zu bestimmen; hierauf wurden die austrocknenden Röhren angebracht und das chlorwasserstoffsaure Gas entwickelt. Nachdem es seiner Feuchtigkeit in der Berührung mit dem ersten Calciumchlorid beraubt worden, erreichte es den Kupfervitriol, von dem es augenblicklich absorbirt ward; und was sich an Wasser gebildet hatte oder frei geworden war, und von dem Strom des überschüssigen trocknen Gases fortgeführt worden, setzte sich in der kleinen austrocknenden Röhre ab, wo dessen Menge genau bestimmt werden konnte.

Wenn der krystallisirte Kupfervitriol ($\dot{Cu}\,\ddot{S} + \dot{H}$) fein gepulvert in eine Röhre gebracht wird, so absorbirt er augenblicklich das chlorwasserstoffsaure Gas und wird grasgrün; zugleich wird viel Wärme frei. Feuchtigkeit setzt sich in grossen Tropfen an den kalten Theilen der Röhre ab. Jener verliert seine Pulverform und verwandelt sich vielmehr in eine Menge zarter grasgrüner Krystalle; an den erhitzten Stellen der Röhre bilden sich Puncte eines chocolatbraunen Körpers. Der Gasstrom ward so lange darüber hingeleitet, bis alle Wechselwirkung aufgehört hatte und die Röhre nebst ihrem Inhalte bis zur gewöhnlichen Temperatur des umgebenden Mediums abgekühlt war, hierauf aber der Apparat gewogen. Nun fand sich, dass der Kupfervitriol noch beinahe mehr als ein Atom Chlorwasserstoffsäure absorbirt hatte, indem man den Ueberschuss der durch das freigewordene Wasser absorbirten Menge zuschrieb. — Die Masse so erhaltener grünen Krystalle ist sehr zerfliesslich, äusserst sauer und entwickelt Dämpfe, die wahrscheinlich von etwa überschüssiger Chlorwasserstoffsäure herrühren. In Wasser aufgelöst erzeugt sie durch Krystallisation das Kupferchlorid-Hydrat in langen Nadeln.

Das angewendete Kupfersulphat mag nun entweder ganz trocken sein oder ein Atom Wasser enthalten, so sind sich die ergebenden Resultate doch so ähnlich, dass eine und dieselbe Beschreibung recht wohl für beide dienen kann. $\dot{Cu}\,\ddot{S}$ oder

$\dot{Cu}\,\bar{S}\,\dot{H}$ absorbiren augenblicklich Chlorwasserstoffsäure und nehmen eine dunkle chocolatbraune Farbe an. Die Masse wird bald dichter, als ob Wasser frei würde; allein ohne dass die zweite austrocknende Röhre einen merklichen Zuwachs an Gewicht erhielte. Während des ganzen Processes wird eine Hitze entwickelt, die stark genug ist, bei Mangel an Vorsicht die Röhren zu zersprengen; allein das Gas muss noch längere Zeit darüber hingeleitet werden, nachdem das Ganze schon abgekühlt ist. Das absorbirte Gas kommt dann in seinem Mengenverhältniss einem Atom sehr nahe, aber selten erreicht es vollkommen den theoretischen Mengenbetrag. Indessen kann doch der Unterschied zuweilen nur ein Procent ausmachen und wir dürfen demnach die absorbirte Menge als ein Atom betragend ansehen.

Der entstandene braune Körper besitzt ausgezeichnete Eigenschaften. Erhitzt entweicht allmählig und mit Leichtigkeit seine Chlorwasserstoffsäure und lässt unverändertes Kupfersulphat zurück. Der Luft ausgesetzt absorbirt er begierig Wasser, während er Wärme entwickelt und eine apfelgrüne Farbe annimmt, eine Veränderung, welche augenblicklich eintritt, wenn man einige Wassertropfen darauf fallen lässt. In Wasser aufgelöst bildet er eine apfelgrüne Lösung und durch Krystallisation giebt er krystallisirtes Kupferchlorid, indess Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Zwei Theorien kann man über die mögliche Entstehungsart dieses Körpers aufstellen: erstens, dass die Chlorwasserstoffsäure, vom Kupfersulphat absorbirt, von demselben nach Art des Wassers gebunden wird, — dass in der That die Salzsäure fähig ist, das Krystallwasser in Salzen zu ersetzen, wie Rose und Graham diese Eigenschaft als dem Ammoniak und Phosphorwasserstoff eigenthümlich nachgewiesen haben; zweitens, dass die Chlorwasserstoffsäure, auf Kupferoxyd einwirkend, Wasser und Kupferchlorid bildet, während das letztere mit der Schwefelsäure wieder ein Sulphat aus dem Chlorid darstellt. Der allgemeine Charakter seiner Eigenschaften macht mich geneigt, die erstere Ansicht für die wahre zu halten, dass die Chlorwasserstoffsäure als solche im braunen Pulver vorhanden und dass das Kupferchlorid nur gebildet wird, wenn durch Gegenwart mehr Wassers eine Zersetzung vorgeht.

Da die merkwürdigen Ergebnisse der eben beschriebenen Einwirkung eine Untersuchung über die Veränderung, welche Chlorwasserstoffsäure bei den Sulphaten im Allgemeinen hervor brächte, von hohem Interesse machten; so wurden einige Versuche in Bezug hierauf angestellt, deren Resultate hier in aller Kürze angegeben werden sollen.

Trockene Chlorwasserstoffsäure wurde in dem zuvor beschriebenen Apparat über verschiedene Sulphate hingeleitet. Auf Kali-, Natron-, Zink-, Magnesia-, Eisen-, Thonerde- und Bleisulphat wirkt sie nicht; denn die Salze wurden weder am Gewicht noch am Ansehn verändert. Auf der andern Seite absorbiren Nickel- und Quecksilbersulphate langsam Chlorwasserstoffsäure mit Entwickelung von Wärme; doch hört die Absorption auf, sobald ein halbes Atom aufgenommen worden. Längere Zeit der Luft ausgesetzt oder erhitzt, lassen diese Verbindungen das absorbirte Gas wieder fahren; im Wasser setzt sich das Sulphat rein ab, während die Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit zurück bleibt.

Kalisulphat löst sich in flüssiger Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wärme auf; und wenn vermittelst angewendeter Hitze zwei Atome schwefelsauren Kalis in so viel Flüssigkeit gelöst werden, dass dieselbe ein Atom wahrer Chlorwasserstoffsäure enthält, so scheiden sich beim Abkühlen wohl geformte Krystalle mit rautenförmigen Flächen von doppelt schwefelsaurem Kali zugleich mit dunkel gefärbten Würfeln von Kalichlorid aus. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle wurden zu wiederholten Malen der Analyse unterworfen, um zu bestimmen, ob das Sulphat aus Chlorkalium, entsprechend dem Chromate, aufgefunden würde; allein es ergab sich keine Spur seiner Bildung. Das doppelt schwefelsaure Kali krystallisirt aus seiner Lösung in flüssiger Chlorwasserstoffsäure unverändert. Eine ähnliche Behandlung des schwefelsauren Ammoniaks giebt genau dieselben Resultate.

Es ist lange bekannt gewesen, dass Glaubersalz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt eine äusserst kältende Mischung giebt, deren Theorie mit einem Male durch die Ergebnisse des Experiments ins Licht gestellt ist. Indem sich nämlich schwefelsaures Natron in flüssiger Chlorwasserstoffsäure auflöst, bildete sich doppelt schwefelsaures Natron und Natriumchlorid, und

da das erstere Salz nur mit vier Atomen Wasser krystallisirt, so wird die übrige Menge Krystallwasser des Glaubersalzes frei, sechzehn Atome betragend, nämlich: $2(\dot{Na} + \ddot{S})\ 10\dot{H} + Cl\ H =$

$$[(\dot{Na}\ \ddot{S}_2) + 4\dot{H}] + (Na\ Cl) + 17\dot{H}.$$

Indem nun diese beträchtliche Menge Wasser plötzlich aus einer Verbindung, in der es sich im festen Aggregatzustande befand, ausgeschieden wird, und zu seiner Flüssigwerdung Wärmestoff absorbirt, erzeugt es diesen eigenthümlichen Kältegrad.

Zink- und Magnesiasulphate lösen sich in Chlorwasserstoffsäure und werden durch Abkühlung oder Abdampfung unverändert wieder erhalten. Die Chlorwasserstoffsäure scheint in ihnen keine wesentliche Veränderung hervorzubringen.

Wenn das schwefelsaure Eisenoxydul in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, so liefert die Flüssigkeit beim Krystallisiren unverändertes Sulphat und eine neugebildete Eisenchloridmenge. Zuweilen behält das Sulphat seine gewöhnliche Menge Krystallwasser, allein bei andern Gelegenheiten erhielt ich ein Salz, welches bei der Analyse lieferte:

Schwefelsäure . . .	18,7	$\ddot{S} = 19{,}5$
Eisenoxydul	16,7	$\dot{Fe} = 17{,}3$
Wasser und Verlust .	14,6	$3\dot{H} = 13{,}2$
	50,0.	50,0.

Die Krystalle waren immer so beschaffen, dass ihre Form nicht genau bestimmt werden konnte; sie sind durchsichtig, härter und von einem lichtern Grün als gewöhnlicher Kupfervitriol; sie zerfallen an der Luft nicht und im Wasser aufgelöst geben sie Eisensulphat mit der gewöhnlichen Menge Wasser.

Die schwefelsaure Thonerde krystallisirt unverändert aus ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure, aber mit viel schöneren Flächen als aus blossem Wasser. Aus einer Lösung von Nickel- und Quecksilbersulphat und Chlorwasserstoffsäure setzen sich diese Salze bei der Krystallisation unverändert ab.

III.

Ueber die Auflösbarkeit des Kochsalzes im Wasser,

von

U. Unger,
königl. Hannövrischem und herzogl. Braunschweigischem Bergrath.

Man hat seit den Zeiten des berühmten Chemikers Bergmann mehrfache Angaben über die Quantität des Kochsalzes erhalten, welches sich bei verschiedenen Temperaturen im Wasser auflöst, und sämmtliche deshalb angestellte Untersuchungen haben dahin geführt, dass sich nur eine geringe Menge Kochsalz mehr im heissen, als im kalten Wasser auflöst.

Es sei uns erlaubt, nur einige Angaben aufzuführen, nämlich:

nach Bergmann	lösen	100 Th.	Wasser	bei	8—12° R.	35,42	Kochs. auf
- Karsten	-	100	-	-	- 15° R.	35,40	- -
	-	100	-	-	- 80° R.	36,95	- -
- Berzelius	-	100	-	-	kaltes	35,4	- -
	-	100	-	-	kochendes	36,2	- -
- Gay-Lussac	-	100	-	-	- 11,11° R.	35,81	- -
	-	100	-	-	- 13,52° R.	35,88	- -
	-	100	-	-	- 47,95° R.	37,70	- -
	-	100	-	-	- 87,18° R.	40,37	- -

Dagegen behauptet Prof. Fuchs (Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre 7. Band), dass chemisch reines Kochsalz sich sowohl in der Kälte als in der Siedehitze in gleicher Quantität auflöse, und dass

100 Theile Wasser bei jeder Temperatur 37 Theile reines Kochsalz auflösen.

Er findet diese Erscheinung aber nur dann, wenn man *chemisch reines* Kochsalz anwendet, und er sagt, dass eine Spur von beigemischten erdigen Salzen, namentlich an salzsaurer Talkerde und Kalkerde, dieses Gesetz aufhebe.

Als Beweis für die gleiche Auflösbarkeit des Kochsalzes im heissen und im kalten Wasser führt er den, vielen Salinisten bekannten Versuch an, bei welchem man eine Flasche mit einer in der Siedehitze gesättigten Kochsalzauflösung füllt, wohl verschliesst, und erkalten lässt, wo sich dann ein Theil des Kochsalzes in schönen cubischen Krystallen abscheidet, und Fuchs findet, dass diese Abscheidung *nicht* Statt findet, wenn das angewandte Kochsalz *chemisch rein* ist.

Es ist sehr natürlich, dass der geringe Unterschied, wel-

cher nach den früheren Angaben in der Auflösbarkeit des Kochsalzes, bei verschiedenen Temperaturgraden Statt finden sollte, durch eine nicht vollständige Reinheit des zu den Versuchen angewandten Kochsalzes herbeigeführt, oder auch einem Irrthum bei der Untersuchung selbst zugeschrieben werden konnte, indessen schien es nicht uninteressant zu sein, wenn man die Versuche vom Prof. Fuchs wiederholte, und hierbei stiess man auf so manche Schwierigkeiten, dass es für den Praktiker belehrend sein möchte, solche zu erwähnen, wenn auch die Untersuchung selbst noch kein sicheres Resultat geliefert hat.

Man wandte zu diesem Zwecke zuerst eine Auflösung von chemisch reinem Kochsalz an, welches man durch directe Verbindung von Natron mit Salzsäure erzeugt hatte. Der Versuch mit dem, mit siedheisser gesättigter Soole gefüllten, und dann wohl verschlossenen Glase, welches man bis 0° R. abkühlen liess, bestätigte die Erfahrung vom Prof. Fuchs nicht, indem sich beim Erkalten Kochsalz in cubischen Krystallen abschied, auch fand man, dass

100	Th.	Wasser	bei	—	2° R.	34,0482	Th.	Kochsalz auflösten
100	–	–	–	+	1° R.	35,2722	–	– –
100	–	–	–		15° R.	35,9619	–	– –
100	–	–	–		32° R.	36,7521	–	– –
100	–	–	–		45° R.	37,4098	–	– –
100	–	–	–		60° R.	38,6000	–	– –
100	–	–	–		80° R.	39,6966	–	– –

allein bei einer nochmaligen genauen Prüfung des Kochsalzes fand sich eine Spur von Schwefelsäure darin. Der Versuch würde als unwichtig übergangen sein, wenn es nicht interessant erschien, dass die Anwesenheit einer so geringen Menge von Schwefelsäure, bei einer gänzlichen Abwesenheit von erdigen Salzen so abweichende, und dem Gay-Lussac'schen so nahe stehende Resultate hat hervorbringen können.

Das Kochsalz wurde nun gereinigt, indem man die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt entfernte, den überschüssigen Baryt durch kohlensaures Ammoniak niederschlug, und das Kochsalz durch Glühen von dem Ammoniakalsalze befreite. Zugleich wurde eine Quantität Kochsalz genau nach der Vorschrift von Prof. Fuchs gereinigt, und beide Quantitäten zeigten, durch Reagentien geprüft, sich völlig frei von Erden, von

Schwefelsäure und Ammoniak, so dass man ein chemisch reines Kochsalz hatte.

Es wurden nun von beiden Salzen Auflösungen gemacht, die in der Siedehitze gesättigt waren, und damit zwei Flaschen gefüllt, wohl verschlossen, gewogen und zum Erkalten hingestellt. Als die Flüssigkeit in beiden Gläsern bis 0° R. abgekühlt war, und eine Nacht hindurch in dieser Temperatur gestanden hatte, fand sich *kein* Kochsalz abgeschieden, und die Gläser hatten nichts an Gewicht verloren, es hatte also keine Wasserverdunstung Statt gefunden.

Somit schien daher die Erfahrung des Prof. Fuchs bestätigt zu sein, dass kaltes Wasser eben so viel Kochsalz aufgelöst enthalten könne als heisses, indessen entstand die Frage: ob die Auflösung auch völlig gesättigt gewesen sei, mit welcher man die Gläser gefüllt hatte?

Der Sättigungspunct war dadurch bestimmt, dass man eine Kochsalzauflösung unter Wall oder im Sieden so lange eingedampft hatte, bis sich auf ihrer Oberfläche Salzkrystalle zeigten. Man musste dann sehr eilen die Gläser zu füllen, ohne zugleich Salzkrystalle mit hinein zu bringen, die sich natürlich sonst auf dem Boden beim Erkalten gefunden hätten.

Es ist diese Operation daher schwierig, allein sie gelingt bei einiger Gewandtheit, nur darf man nicht zu viel Salzkrystalle schon in der Flüssigkeit schwimmend haben, und dann ist es immer zweifelhaft, ob die gesammte Masse der Flüssigkeit auch gesättigt ist.

Um daher diesen Zweifel zu lösen, beschloss man, gleiche Gewichtsmengen der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Kochsalzauflösung abzudampfen, und den Salzgehalt zu bestimmen, und wandte dazu das nach der Vorschrift von Prof. Fuchs gereinigte Kochsalz an.

Es wurde daher eine Kochsalzauflösung in der Art angefertigt, dass man eine Quantität Kochsalz mit destillirtem Wasser übergoss, und bei einer Temperatur von — 2° R. 12 Stunden lang stehen liess, flüssig umrührte, und dann als gesättigt annahm, weil sich in diesem Zeitraume so viel Salz auflösen konnte, als das Wasser aufzunehmen vermochte.

Durch ein gleiches Verfahren wurden gesättigte Salzauflösungen bei 0°, 15°, 30°, 40°, 50° und 84° R. gemacht, indem

gesättigte Salzauflösung bei letztgedachter Temperatur siedete. Von sämmtlichen Auflösungen wog man 30 Gramme genau ab, dampfte solche bei gelinder Wärme und ohne Salzverlust ein, und trocknete das erhaltene Salz in einem Wasserbade, so dass daher die Siedehitze nicht überschritten wurde. Es war der Apparat von der Art, dass die Wasserdämpfe nicht mit dem Salze in Berührung kamen, die Porcellainschalen wurden vor und nach dem Abdampfen gewogen, und das Salz blieb so lange im Wasserbade, als noch eine Abnahme am Gewicht bemerklich war, weshalb die Wägungen wiederholt geschahen. Ungeachtet der sorgfältigsten Behandlung ergaben sich keine genauen Resultate, denn man erhielt:

aus 20 Gr. d. bei — 2° R. gesättigt. Auflös. 5,165 Gr. trocknes Salz,
- 20 - - - 0° R. - - 5,275 - - -
- 20 - - - +15° R. - - 5,410 - - -
- 20 - - - +30° R. - - 5,390 - - -
- 20 - - - +40° R. - - 5,454 - - -
- 20 - - - +50° R. - - 5,520 - - -
- 20 - - - +84° R. - - 5,655 - - -

wobei sich freilich eine Zunahme des Salzgehaltes bei den in hoher Temperatur gesättigten Auflösungen zeigte, jedoch eine Unregelmässigkeit in dieser Zunahme nicht zu verkennen war.

Von der bei 84° gesättigten Auflösung wurde ein Glas gefüllt, wohl verschlossen und zum Erkalten hingestellt. Es schied sich kein Salz ab, allein 20 Gr. der erkalteten Auflösung lieferten nur 5,255 Gr. Salz, also 0,400 Gr. weniger als die Auflösung, welche in der Siedehitze bereitet und ohne Erkaltung abgewogen war.

Diese Versuche wurden mehrmals wiederholt, und auch in der Art angestellt, dass man zuerst bei der Siedehitze eine gesättigte Auflösung darstellte, welche sich mit einer Salzhaut bedeckte, dann eine bestimmte Portion abwog und den Salzgehalt bestimmte. Man liess ferner die in der Siedehitze gesättigte Auflösung im offnen Gefässe erkalten, wobei sich Salz abschied, nahm bei verschiedenen Temperaturen Proben und bestimmte den Salzgehalt, allein stets zeigte sich eine Zunahme des Salzgehaltes der bei hohen Temperaturen gesättigten Auflösungen, ohne dass jedoch eine Regelmässigkeit zu erlangen war.

Es schien mir nöthig, zuerst die Frage zu entscheiden, ob eine in der Siedehitze gesättigte Salzauflösung, wenn sie in einem verschlossenen Gefässe erkalte, weniger Salz enthalte, als wenn sie gleich heiss abgedampft werde? Da nach der Theorie vieler Chemiker Kochsalz, wenn es aufgelöst ist, salzsaures Natron (hydrochlorsaures Natriumoxyd) darstellt, in fester Gestalt aber Chlornatrium ist, so war es denkbar, dass durch das Erkalten im verschlossenen Gefässe eine Veränderung in der Constitution des Salzes vorgehe, und beobachtete man, dass bei dem Erkalten sich in dem Glase eine Menge Luftblasen bildete, welche sich mit Heftigkeit nach dem Raume zogen, welcher zwischen dem Stöpsel und der Flüssigkeit sich bildete, wenn die letztere erkaltete.

Es wurde daher eine Salzauflösung unter Wall bis zur Salzhaut eingekocht, dann damit schnell ein Glas gefüllt, aus welchem man fast siedend heiss 20 Gr. abwog und eindampfte.

Diese Auflösung wurde wieder ins Kochen gebracht, dann ein Glas damit gefüllt, und wohl verschlossen zum Erkalten hingestellt. Als die Flüssigkeit im Glase bis 0° abgekühlt war, wurden 20 Gr. genau abgewogen und eingedampft.

Man erhielt von

20 Gr. bei d. Siedehitze gesättigt. Auflös. 5,305 Gr. trocknes Salz,
20 – derselben Auflös. auf 0° erkaltet 5,320 – – –

also beinahe gleiche Salzmenge, allein zugleich den Beweis, dass der Sättigungspunct durch die Erscheinung der Krystalle auf der Oberfläche der unter Wall eingedampften Salzauflösung, sich nicht mit Sicherheit so genau bestimmen lässt, als es hier erforderlich ist.

Da man vermuthete, dass die Unrichtigkeiten, welche sich in dem Salzgehalte der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Auflösungen befinden, dadurch hervorgebracht würden, dass eine Verschiedenheit in der Gewichtsmenge des zwischen den Lamellen der Krystalle eingeschlossenen Wassers Statt fände, so wurden aufs Neue 20 Gramme siedendheisser gesättigter Auflösung gleich, ferner 20 Gr. derselben Auflösung bis 0° im *verschlossenen* Glase erkaltet, und 20 Gr. im *offenen* Gefässe erkaltete Auflösung abgedampft und das erhaltene Salz geglühet. Man erhielt von

20 Gr. siedendheisser gesättigt. Auflös. 5,344 Gr. geglühetes Salz,
20 - bei offenem Gefässe bis 0° erkalteter Auflösung 5,199 - - -
20 - im verschlossenen Glase bis 0° erkalteter Auflösung 5,144 - - -

wobei also wieder eine Differenz Statt fand.

Man gab nun diese Art der Untersuchung auf, indem man glaubte sich überzeugt zu haben, dass dabei eine ganz scharfe Bestimmung des Salzgehaltes der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Auflösungen nicht zu erreichen sei, weil:

1) Beim Abwiegen der heissen Auflösungen ein Verlust durch die während des Wiegens Statt findende Wasserverdunstung unvermeidlich sei, der zu Irrthümern führen, und den Salzgehalt der heissen Auflösungen grösser darstellen müsse, als er eigentlich ist.

2) Weil bei dem Abdampfen des Salzes im offenen Gefässe (welches theils im Platintiegel, theils in einer Porcellainschale geschah), selbst bei der grössten Aufmerksamkeit, in beiden Arten von Gefässen ein Unterschied in der Krystallisation und eine Differenz in der eingeschlossenen Wassermenge Statt finden könnte.

3) Weil bei der Trocknung des Salzes im Wasserbade, ungeachtet der mühseligen Bearbeitung, doch Differenzen in den Trockenheitsgraden und Selbsttäuschungen entstehen konnten, und wahrscheinlich auch entstanden sind. Es fand dabei zwar kein Decrepitiren Statt, allein die Krystalle zerfielen doch etwas.

Was die oben erwähnte Luftblase betraf, so war deren Untersuchung schwierig, weil ihre Entwickelung aufhörte, sobald man den Stöpsel öffnete, und weil ihr Volumen sehr gering war. Soweit man aus einer Untersuchung beobachten konnte, war es weder Sauerstoff- noch Wasserstoffgas, was sich entwickelte. Es wurde nun ein solches Glas vor dem Eingusse der Flüssigkeit stark erhitzt, so dass die darin befindliche Luft sehr verdünnt war, nun fand *keine* Entwickelung von Luftblasen beim Erkalten der Flüssigkeit mehr Statt. Es war also atmosphärische Luft gewesen, die beim Eingiessen der Flüssigkeit von derselben verschluckt, nachher aber wieder entbunden wurde, theils weil sich die Flüssigkeit durch Erkalten zusammenzog, theils weil sich über derselben ein luftleerer Raum

bildete, welcher auf die Entbindung der verschluckten Luft wie eine Luftpumpe wirkte. Diese Ansicht bestätigte sich dadurch, dass mit reinem Wasser dieselben Erscheinungen Statt fanden, wenn die Luft im Glase vor dem Eingiessen des heissen Wassers nicht sehr verdünnt war.

Es wurden nun die Abdampfungsversuche dahin abgeändert, dass man genau abgewogene Quantitäten der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Auflösungen in Gläser mit einem langen Halse goss. Die Abwiegungen geschahen so sorgfältig als möglich, und als man 4 Gläser gefüllt hatte, wurden sie in ein kleines Sandbad gestellt, welches sich auf einer Eisenplatte befand. Sie nahmen einen so kleinen Raum ein, dass man wohl mit Sicherheit annehmen konnte, dass alle 4 Gläser einen gleichen Hitzegrad erhielten, und da sie an Form und Glasdicke möglichst gleich waren, so liess sich erwarten, dass das in ihnen abgeschiedene Salz gleiche Grade der Trockenheit erhalten würde. Die Gläser wurden zugleich in das Sandbad gestellt, es schied sich in ihnen das Salz ohne Verlust ab, und wurde dann noch 3 Tage lang in diesem Sandbade getrocknet, bis wiederholte Versuche nur noch eine Gewichtsabnahme von 1 Milligramm bei jedem Glase angaben. Man erhielt von

20,190 Gr. *) in der Siedehitze gesättigter Auflösung 5,088 Gr.
also von 20 Gr. = 5,040 Gr. Salz,
20,185 - derselb. Auflös. im verschloss. Glase erkalt. 5,085 Gr.
also von 20 Gr. = 5,038 Gr. Salz,
20,105 - ders. Aufl. im offenen Gefässe bis 30°R. erkalt. 5,365 Gr.
also von 20 Gr. = 5,337 Gr. Salz,
20,260 - derselb. Aufl. im offenen Gefässe bis 0° erkalt. 5,300 Gr.
also von 20 Gr. = 5,232 Gr. Salz,

so dass also hier zwar gleiche Trockenheit des Salzes erreicht ist, wie sich aus der Wiegung der beiden ersten Gläser ergiebt, allein die Auflösung in der Siedehitze muss nicht gesättigt gewesen sein, obgleich sie anfing sich mit Krystallen zu bedecken. Man müsste daher annehmen, dass bei dem Einkochen der Salz-

*) Es sind in den folgenden Versuchen nicht genau 20 Gr. abgewogen, sondern etwas mehr, weil man schneller Gewichte zulegen, als Salzauflösung aus dem Glase wieder entfernen konnte, doch sind die Resultate stets auf 20 Gr. berechnet.

auflösung die oberen Schichten der Flüssigkeit, auf welcher sich die Salzkrystalle zeigen, zwar mit Salz gesättigt sein können, dass indessen die unteren Schichten diesen Punct noch nicht erreicht haben, und dass es daher nöthig ist, einer solchen Kochsalzauflösung auch auf dem Boden des Gefässes, worin sie sich befindet, eine Quantität Kochsalz darzubieten, damit die untern Schichten sich gleichfalls mit Salze sättigen können.

Als man diese Vorsicht beobachtete, lieferten

20 Gr. Auflös. in der Siedehitze gesättigt 5,349 Gr. trocknes und 5,329 Gr. geglühetes Salz,

20 Gr. Auflösung bis 1° R. erkaltet 5,269 Gr. trocknes und 5,248 Gr. geglühetes Salz,

20 Gr. Auflös. gleichfalls bis 1° R. erkaltet 5,265 Gr. trocknes und 5,245 Gr. geglühetes Salz.

Es zeigt die Ansicht der Salzmenge, welche aus den beiden, in gleicher Temperatur gesättigten Auflösungen geschieden ist, dass eine Uebereinstimmung in der Trockenheit erreicht ist; allein es blieb eine Differenz in der Salzmenge, welche sich in einer in der Hitze und in einer in der Kälte bereiteten gesättigten Auflösung vorfand.

Ein Versuch, wo in die bei + 1° gesättigte Auflösung eine kleine Portion fein gepulvertes Salz geschüttet, und dieselbe in einem verschlossenen Gefässe ohne Verdunstung erwärmt wurde, zeigte, dass kein Salz mehr in der warmen Flüssigkeit aufgelöst wurde, doch ist dieser Versuch unsicher.

Alle diese Versuche wurden mehrmals wiederholt, abgeändert und mit grösster Vorsicht angestellt, allein es stellte sich stets in den bei hoher Temperatur gesättigten Auflösungen ein grösserer Salzgehalt dar, wobei jedoch eine Schwankung des Salzgehaltes der bei der Siedehitze gesättigten Flüssigkeit nicht vermieden werden konnte.

Es wurde nun die Art der Untersuchung abermals abgeändert, indem man eine Auflösung von Kochsalz in der Siedehitze sättigte, sie dann schnell umrührte, so dass sich alle Schichten der Flüssigkeit mischten, und mittelst eines Stechhebers aus der Mitte der Flüssigkeit eine Portion heraus hob, welche keine darin schwimmenden Salzkrystalle enthielt. Von dieser Flüssigkeit, welche nicht verdunsten konnte, weil der He-

ber gefüllt war, liess man aus der Spitze desselben 20,239 Gr. in ein Glas tröpfeln, in welchem sich kaltes destillirtes Wasser befand, so dass hierdurch eine beim Abwiegen Statt findende Verdunstung vermieden wurde. Man liess darauf die gesättigte Auflösung in einem offenen Gefässe erkalten, und nahm bei + 43°, bei + 17° und bei + 1° ähnliche Portionen derselben unter gleichen Cautelen heraus.

Sämmtliche Salzauflösungen wurden mit reiner Salpetersäure etwas angesäuert, dann mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, der Niederschlag so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen der abfliessenden Flüssigkeit keinen Fleck auf einem Platinblech hinterliess. Der gesammelte und wohl getrocknete Niederschlag wurde im Platintiegel geschmolzen, und dadurch auf einen gleichen Grad der Trockenheit gebracht.

Man erhielt folgende Resultate, nachdem die Quantitäten für gleiche Gewichtsmengen der Auflösungen berechnet waren:

20 Gr. Auflös.	bei der Siedehitze gesätt.				liefert.	13,808	Gr.	Chlorsilb.
20	-	-	+ 43°	R.	-	-	13,359	-	-
20	-	-	+ 17°	R.	-	-	13,011	-	-
20	-	-	+ 1°	R.	-	-	12,981	-	-

Rechnet man nun, dass 100 Th. Chlorsilber 40,884 Th. Kochsalz anzeigen, so waren enthalten in

20 Gr.	bei der Siedehitze gesättigter Auflös.			=	5,645	Gr.	Kochsalz
20	- + 43°	-	-	=	5,461	-	-
20	- + 17°	-	-	=	5,319	-	-
20	- + 1°	-	-	=	5,307	-	-

Es zeigte sich daher hier abermals eine Zunahme des Salzgehaltes bei Auflösungen, die in höherer Temperatur gesättigt sind, obgleich alle Differenzen, soweit es möglich scheint, vermieden sind, die aus Verschiedenheit in der Trockenheit des Salzes entstehen können.

Hiernach muss man daher glauben, dass die Abscheidung des Kochsalzes von einer in der Siedehitze gesättigten Auflösung, welche erfolgt, sobald man solche in einem offenen Gefässe erkalten lässt, in einem wohlverschlossenen Gefässe verhindert wird, und dass also demnach selbst chemisch reines Kochsalz in heissem Wasser sich in etwas grösserer Menge auflöst, als in kaltem. Man müsste denn annehmen, dass eine in der Hitze gesättigte Auf-

lösung beim Abkühlen nicht mehr gesättigt ist, wenn gleich sie mit dem von ihr abgeschiedenen Kochsalze in Berührung bleibt, doch führte auch eine Auflösung ohne eine solche Salzabscheidung zu ähnlichen Resultaten.

Da die vorstehenden Erfahrungen von den Resultaten abweichen, welche ein so gewandter Experimentator als Prof. Fuchs erhielt, so erscheinen sie immer noch verdächtig, wenn sie gleich sich auf sorgfältig angestellte Versuche gründen, und wagen wir es nicht, daraus Folgerungen für die Halurgie zu ziehen, ehe solche nicht anderweitig geprüft sind. Nimmt man obige Resultate als richtig an, so lösen

100 Th. Wasser in der Siedehitze 39,324 Th. nasses freies Salz auf
100 - - bei + 1° 36,119 - - - - -
und
100 Th. Salzauflös. in d. Siedehitze gesättigt enthalt. 28,225 Th. Salz
100 - - bei + 1° gesättigt enthalten 26,535 - -

IV.

Ueber das specifische Gewicht des chemisch reinen Kochsalzes,

von

U. Unger,

königl. Hannövrischem und herzogl. Braunschweigischem Bergrath.

Da es nicht uninteressant erschien, das specifische Gewicht des chemisch reinen Kochsalzes zu bestimmen, so wurden damit folgende Versuche angestellt, welche zugleich belehrende Erfahrungen über die Art geben, wie diese Untersuchungen anzustellen sein möchten.

Es wurde zuerst das spec. Gew. des Kochsalzes untersucht, welches durch directe Verbindung von chemisch reinem Natron und reiner Salzsäure erzeugt, frei von Erden, von Schwefelsäure und von Metalloxyden und *krystallisirt* war, so dass die Krystalle nicht sehr gross, aber doch vollkommen waren, und zum Theil Cuben, zum Theil Trichter bildeten. Das Salz war sehr trocken aber nicht decrepitirt.

Die Untersuchung geschah auf zweifache Weise: *A. mit absolutem Schwefeläther.*

1) In ein Glas mit langem dünnem Halse, welches 10,772 Gr. wog, wurde destillirtes Wasser bei 15° R. bis an einen am Halse angebrachten Strich gegossen, wo das Glas dann 47,854 Gr. wog, und in dem mit dem Striche begrenzten Raume 37,082 Gr. Wasser enthielt. Das Glas bis an den Strich mit absolutem Schwefeläther gefüllt, wog 37,443 Gr., enthielt also in einem gleichen Raume 26,671 Gr. Aether. Es war daher das specifische Gewicht des Aethers das Wasser = 1 = $\frac{26,671}{37,082}$ = 0,7192.

2) Es wurde nun ein Versuch gemacht, das Glas theilweise mit Aether zu füllen, und sodann eine bestimmte Menge abgewogenes Kochsalz hinein zu schütten, allein die Erfahrung lehrte, dass es nöthig sei, hierzu eine nicht zu grosse Quantität Salz zu nehmen, weil es sonst unmöglich war zu verhindern, dass sich Blasen von Schwefeläther bildeten und daher der Raum nicht allein von Aether und Kochsalz, sondern zugleich von Aetherdampf gefüllt war. Es wurde daher ein Glas bis an ein bestimmtes Zeichen mit dem obigen Aether gefüllt, und enthielt dann netto 18,193 Gr. Schwefeläther. Es wurde sodann ein Theil des Aethers ausgegossen, und 6 Gran Kochsalz, die genau abgewogen waren, behutsam in den Aether geworfen, so dass keine Blasen entstanden, sondern das Salz ruhig im Aether lag und alle Zwischenräume mit Aether ausgefüllt waren, sodann das Glas bis an den Normalpunct mit Aether gefüllt, wo dann Aether und Kochsalz zusammen 21,966 Gr. wogen. Es waren also jetzt 21,966 — 6 = 15,966 Gr. Aether im Glase, und da das Glas vorher 18,193 Gr. Aether gefasst hatte, so waren an die Stelle von 18,193 Gr. — 15,966 Gr. = 2,227 Gr. Aether der 6 Gr. Kochsalz getreten. Es war daher das spec. Gew. des Kochsalzes gegen Aether $\frac{6,000}{2,227}$ = 2,694 und gegen Wasser = 2,694. 0,7192 = 1,9375248.

Um die Richtigkeit des Resultats zu prüfen, wurde die Untersuchung *B. mit gesättigter Auflösung desselben Kochsalzes* gemacht.

Ein Glas enthielt bis an den Strich gefüllt netto
30,594 Gr. Salzauflösung
bei 15° R. mit destillirtem Wasser bis an den Strich gefüllt
25,362 Gr. Wasser.

Es war daher das spec. Gew. der gesättigten Auflösung $\frac{30,594}{25,362} = 1,2062$.

Das Glas wurde theilweise mit Soole gefüllt, dann 10 Gr. Kochsalz hinein geschüttet, und dann das Glas bis an den Strich mit Soole gefüllt, es wogen dann Soole und Salz netto 34,222 Gr. und waren darin also 10 Gr. Salz und 24,222 Gr. Soole. Da vorher der Raum durch 30,594 Gr. Soole allein gefüllt war, so nahmen die 10 Gr. Kochsalz einen Raum von $\frac{24,222}{6,372}$ Gr. Salzauflösung ein, oder das specifische Gewicht des Kochsalzes gegen gesättigte Soole war $\frac{10,000}{6,372} = 1,5693$ und gegen Wasser 1,5693. 1,2062 = 1,8928866.

Es zeigte sich also hier eine geringe Differenz, indem bei der Untersuchung mit Aether das spec. Gewicht sich um 0,0446 zu gross anzeigte.

Der Aether hatte, wie sich bei dessen Verdampfung ergab, kein Kochsalz aufgelöst.

Es wurde nun dieser vorstehend beschriebene Versuch auch mit Kochsalz angestellt, welches nach der Vorschrift von Fuchs chemisch rein dargestellt, aber geglühet nicht krystallisirt und wasserfrei war.

Hierin ermittelte man durch Schwefeläther ein spec. Gew. von 2,0116, durch gesättigte Soole von 2,03.

Die Untersuchung mittelst Schwefeläther ist schwieriger, indem diese flüchtige Substanz schon in gewöhnlicher Temperatur und beim Anfassen mit der warmen Hand verdunstet und daher nicht so sichere Resultate liefert. Wenn man daher von dem Sättigungspuncte der Salzauflösung überzeugt ist, so möchte man damit eine grössere Genauigkeit erreichen.

Es lässt sich daher nach dem obigen

das spec. Gew. des chem. reinen krystallisirten Kochsalzes zu 1,893
das des wasserfreien reinen Kochsalzes zu 2,03
annehmen.

V

Ueber die Einwirkung des gewöhnlichen Kochsalzes auf Metalle,

von

U. Unger,

königl. Hannövrischem und herzogl. Braunschweigischem Bergrath.

Da es für den Salinisten von besonderem Interesse ist, sich darüber zu belehren, welche Einwirkung auf verschiedene Metalle erfolgt, wenn Salzsoole und deren Mutterlauge mit denselben in Berührung gebracht wird, so ist deshalb die nachstehende Reihe von Versuchen angestellt. Chemisch reines Kochsalz wird nie im Grossen bearbeitet, es wurde daher zu den nachstehenden Versuchen eine Kochsalzauflösung angewandt, welche neben dem reinen Kochsalze auch salzsaure Talkerde und schwefelsaures Natron enthielt, und die zur Untersuchung benutzte Mutterlauge enthielt die nämlichen fremden Salze in einer grössern Quantität. Salzsaure Kalkerde war nicht vorhanden, allein ein geringer Antheil schwefelsaurer Kalkerde war im Spiel, und die Kochsalzauflösung war von einem schönen, weissen und reinen Kochsalze gemacht, so wie solches bei der ersten Krystallisation eines aus Soole mit Sorgfalt geschiedenen Kochsalzes erfolgt.

1. *Silber.*

Reines Silber, so wie solches auf dem Harze vermünzt, wird und wie man es von Goldschmieden erhalten würde, wenn man sich der Gefässe von reinem Silber bedienen wollte.

1) Es wurde ein Thalerstück mit Kochsalzauflösung übergossen, so dass das Silber ganz bedeckt war, und blieb damit 5 Tage lang stehen. Es war keine Einwirkung auf das Silber zu bemerken, indem die Oberfläche eben so blank als zuvor blieb, und sich nichts abschied. Die abgegossene Salzauflösung wurde filtrirt und es zeigte sich keine Reaction durch Schwefelwasserstoffwasser, eben so wenig durch Schwefelwasserstoffammoniak, so dass daher kein Metall aufgelöst war.

2) Silber mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, war nach 8 Tagen nicht angegriffen, und es hatte sich kein Ueberzug gebildet.

3) Silber mit Kochsalzauflösung gekocht, wurde nach ½stündigem starkem Kochen nicht angegriffen, es zeigte sich

kein Oxyd und die Flüssigkeit zeigte durch Reagentien keine Spur von aufgelöstem Metall.

4) Silber durch die Mutterlauge auf gleiche Art behandelt, zeigte in keinem der angegebenen Fälle eine Einwirkung der Mutterlauge.

Es zeigt sich daher Silber ganz vorzüglich geeignet zu Gefässen, in welchen man Kochsalz behandelt, nur ist es leider zu theuer, um es im Grossen anzuwenden. Reines Silber würde sich aber zu Soolspindeln sehr wohl eignen.

2. *Kupfer.*

1) Es wurden einige Stücke reines blankes Kupfer mit Kochsalzauflösung übergossen, so dass sie ganz bedeckt waren, und blieben damit 5 Tage lang stehen. Die Flüssigkeit färbte sich grünlichblau, und es entstand eine hellblaue Ablagerung. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte:

mit Schwefelwasserstoffwasser eine grünliche Färbung und schwache grünliche Trübung,

mit Schwefelwasserstoffammoniak keine Reaction,

mit Aetzammoniak eine bläuliche Färbung und schwache Trübung, letztere wahrscheinlich eine Folge des durch Ammoniak entstandenen Niederschlags von Talkerde,

mit eisenblausaurem Kali eine schwache röthliche Trübung.

Es war daher Kupfer aufgelöst.

Die bläuliche Ablagerung wurde so lange mit Wasser abgewaschen, bis in dem abfliessenden Wasser nicht mehr durch salpetersaure Silberauflösung die Anwesenheit eines Chlorsalzes angezeigt wurde. Dann wurde sie mit Aetzammoniak digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salpetersäure übersättigt. Es entstand nun durch Auflösung von salpetersaurem Silber wieder ein Niederschlag von Chlorsilber, welcher in Salpetersäure unauflöslich, in Aetzammoniak auflöslich war und an der Luft sich violett färbte, weshalb man die Ablagerung als basischsalzsaures Kupfer erkannte.

2) Kupfer den Dämpfen von kochender Salzauflösung ausgesetzt, überzieht sich mit einem grünen Ueberzuge, mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, bildet sich in Kurzem basisch salzsaures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat. Das bekannte Bremergrün wird auf solche Art erzeugt.

3) Kupfer mit Kochsalzauflösung gekocht, fällt die Auflösung bläulich, es setzt sich beim Erkalten ein Niederschlag von basischsalzsaurem Kupfer ab. In der Auflösung wird durch die oben angegebenen Reagentien die Gegenwart von einer Spur Kupfer angezeigt.

4) Kupfer auf gleiche Weise mit Mutterlauge behandelt, zeigte die obigen Erscheinungen und Einwirkungen in einem erhöhten Maasse, weshalb solche nicht wiederholt angegeben werden.

Man sieht hieraus, dass eine Soole sowohl durch Stehen als durch Kochen in Kupfergefässen kupferhaltig wird und dass man daher alle Berührung von Soole mit Kupfer vermeiden muss, weshalb selbst kupferne Kolbenröhren zu vermeiden sein möchten, da jede Verunreinigung bei dem zur menschlichen Speise bestimmten Kochsalze vermieden werden muss, wenn es gleich nicht wahrscheinlich ist, dass auf diese Art Kupfer in das nachher in eisernen Pfannen gekochte Salz übergehen wird, da es sich wohl durch das Eisen ausscheidet. Wie es möglich war, dass man in England kupferne Pfannen zum Salzsieden anwenden konnte, lässt sich nur durch den traurigen Zustand erklären, in welchem sich dort die Gesundheits-Polizei befindet.

3. *Zink.*

1) Metallisches granulirtes Zink wurde mit Kochsalzauflösung übergossen und blieb dann ganz bedeckt 5 Tage lang stehen. Es bildete sich kein Ueberzug, die Flüssigkeit blieb klar und ungefärbt, allein durch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammoniak zeigte sich eine weisse Trübung und es war daher Zink aufgelöst.

2) Metallisches Zink mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, überzieht sich nach einigen Tagen mit einem weissen Ueberzuge.

3) Metallisches Zink mit einer Salzauflösung anhaltend gekocht, war weniger angegriffen als bei der Behandlung in der Kälte und die obigen Reagentien zeigten einen geringen Theil Zink in der Auflösung an.

4) Metallisches Zink mit Mutterlauge sowohl in der Kälte als im Kochen behandelt, zeigte eine stärkere Einwirkung, indem durch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammo-

niak eine weisse Trübung und nachher ein voluminöser Niederschlag hervorgebracht wurde.

Das Zink eignet sich daher nicht zu Gefässen, in welchen Kochsalzauflösung oder Mutterlauge aufbewahrt und worin solche gekocht werden sollen, und da sein Genuss der Gesundheit nachtheilig ist, so ist es auf Salinen zu vermeiden.

4. Zinn.

1) Geschmolzenes und durch Eingiessen in Wasser granulirtes englisches Zinn, welches blank war, wurde mit Kochsalzauflösung übergossen und völlig damit bedeckt. Nach 5 Tagen hatte sich keine Einwirkung gezeigt, es war nichts abgeschieden und die Flüssigkeit zeigte weder mit Schwefelwasserstoffwasser noch mit Schwefelwasserstoffammoniak eine Reaction.

2) Auch durch anhaltendes Kochen zeigte sich keine Einwirkung der Kochsalzauflösung auf das metallische Zinn und es war kein Metall aufgelöst.

3) Auch Mutterlauge zeigte bei gleicher Behandlung keine Einwirkung auf metallisches Zinn.

4) Metallisches Zinn mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt zeigt erst nach längerer Zeit, d. h. nach etwa 8 Tagen, einen sehr geringen weissen Ueberzug.

Reines metallisches Zinn würde sich daher sehr gut zu allen Instrumenten und Gefässen eignen, die mit Soole in Berührung kommen und in welchen Soole verarbeitet wird. Leider ist es nur zu manchem Gebrauche zu weich, zu andern zu leicht schmelzbar und zu theuer; auch erfolgt eine Verunreinigung leicht, wenn die Zinngefässe mit Blei gelöthet sind.

5. Blei.

1) Eine Bleiplatte, welche rein abgewaschen, allein nicht völlig blank, sondern mit dem gewöhnlichen Suboxyd überzogen war, wurde 5 Tage lang mit Kochsalzauflösung übergossen. Es zeigte sich kein Ueberzug, die Auflösung blieb klar, allein Schwefelwasserstoffwasser zeigte eine geringe bräunliche Trübung. Schwefelwasserstoffammoniak reagirte nicht. Es war daher eine Spur Blei aufgelöst.

2) Dieselbe Platte, nachdem sie zuvor abgewaschen und gereinigt worden war, wurde mit Kochsalzauflösung anhaltend gekocht.

Es zeigte sich keine Trübung der Salzauflösung, allein die Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak und Schwefelwasserstoffwasser stark schwarzbraun gefärbt und es setzte sich ein Niederschlag ab, so dass daher eine bedeutende Menge Blei aufgelöst war.

3) Metallisches Blei mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, erhielt bald einen weissen Ueberzug.

4) Metallisches Blei mit Mutterlauge behandelt, erlitt eine starke Einwirkung und die Auflösung gab mit Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammoniak auf der Stelle einen braunschwarzen Niederschlag, so dass daher eine grössere Menge Blei aufgelöst war.

Es geht hieraus hervor, dass Blei sich nicht zu Gefässen eignet, in welchen Kochsalzlauge aufbewahrt oder eingedampft werden soll und dass man es vermeiden muss, weil man sonst eine Verunreinigung des Kochsalzes veranlassen kann, welche der Gesundheit schädlich ist.

6. Geschmiedetes Eisen.

1) Mehrere rostfreie Nägel wurden mit der Kochsalzauflösung übergossen und blieben ganz bedeckt 5 Tage lang liegen. Es bildete sich schon am ersten Tage eine röthlichgelbe Ablagerung, welche bei längerem Stehen sich vermehrte. Die abfiltrirte helle Flüssigkeit gab durch Schwefelwasserstoffwasser, durch Schwefelwasserstoffammoniak und durch eisenblausaures Kali keine Reaction; es war daher kein Eisen aufgelöst.

Die Ablagerung war röthlichbraun und erwies sich als basischsalzsaures Eisen, als sie auf gleiche Weise mit dem bei der Behandlung des Krystalls entstandenen Niederschlage geprüft wurde.

2) Beim Kochen des geschmiedeten Eisens mit Kochsalzauflösung entstand gleichfalls ein Niederschlag von basischsalzsaurem Eisen, allein in der Flüssigkeit liess sich durch Reagentien kein aufgelöstes Eisen entdecken.

3) Geschmiedetes Eisen mit Kochsalz besprengt und der Luft ausgesetzt, überzog sich bald mit einem gelbbraunen Pulver.

4) Geschmiedetes Eisen mit Mutterlauge in der Kälte und in der Wärme behandelt, gab eine Ablagerung von basischsalz-

saurem Eisen, die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoffwasser eine stark dunkelgrüne Färbung und Trübung, mit Schwefelwasserstoffammoniak eine intensivdunkelgrüne Färbung und nach einer Stunde einen dergleichen voluminösen Niederschlag, mit geistigem Galläpfelaufguss eine violette Trübung. Es war daher hier unbezweifelt Eisen aufgelöst.

Man sieht hieraus, dass geschmiedetes Eisen von einer Kochsalzauflösung oder Soole zwar angegriffen wird, allein dass eine Auflösung des Eisens erst bei der Mutterlauge erfolgt. Die sich bildende Ablagerung von basischsalzsaurem Eisen wird sich wohl gewöhnlich mit dem Pfannenstein aufbrennen und im Kochsalze findet man kein Eisen, allein die Pfannen von geschmiedetem Eisen oder Blech werden von der Soole angegriffen. Dieses findet vorzüglich an denjenigen Stellen Statt, wo das Eisen nicht mit einer Lage von Pfannenstein bedeckt ist und gegen die Einwirkung der Soole geschützt ist, z. B. an den Bordten. Pfannen, welche man blos jener Soole aussetzet, oder sogenannte Soggepfannen, werden aus diesem Grunde stärker angegriffen, und Pfannen, die blos zum Einkochen der Mutterlauge dienen, erleiden eine stärkere Einwirkung, weil die Mutterlauge, wie sich aus den Versuchen ergiebt, das Eisen auflöset.

7. *Gusseisen.*

1) Rein und blank abgeschliffenes Gusseisen, welches indessen in einigen Vertiefungen noch Spuren von Rost enthielt, wurde mit Kochsalzauflösung völlig bedeckt 5 Tage lang erhalten. Es bildete sich auf der Flüssigkeit ein metallisches schillerndes Häutchen, die Flüssigkeit färbte sich grünlich und es lagerte sich ein grünlichgraues Pulver ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab:

mit Schwefelwasserstoffwasser eine grünlichschwarze Trübung,

- Schwefelwasserstoffammoniak eine grasgrüne Färbung und Trübung,
- eisenblausaurem Kali eine blassbläuliche Färbung,
- geistiger Galläpfeltinctur eine violettbraune Trübung.

Es war daher Eisen aufgelöst und hatte sich wahrscheinlich ein Doppelsalz aus Chlornatrium und neutralem Eisenchlorid gebildet.

Das Pulver hatte eine gelblichgrüne Farbe, wurde aber nach einigen Tagen bei der Berührung mit der Luft röthlichbraun und zeigte sich bei der oben angegebenen Behandlung als basischsalzsaures Eisenoxyd.

2) Gusseisen mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, überzieht sich mit einem dunkelgelbbraunen Pulver.

3) Gusseisen mit Kochsalzauflösung gekocht setzt gleichfalls basischsalzsaures Eisenoxyd ab, allein es ist nur eine geringe Spur Eisen aufgelöst.

4) Gusseisen mit Mutterlauge behandelt setzte ein Pulver von basischsalzsaurem Eisen ab, die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit reagirte mit den oben angegebenen Reagentien zwar auf Eisen, es schien aber weniger Eisen aufgelöst zu sein, als bei der Behandlung des Gusseisens mit Kochsalzauflösung.

Man sieht hieraus, dass Gusseisen durch Soole, welche darin steht, dasselbe benetzt und darin gekocht wird, dasselbe ziemlich stark angreift und dass sich Eisen auflöst. Da man Gusseisen gewöhnlich nur zu Pfannenbordten anwendet, so kann man daher nicht darauf rechnen, dass solche weniger angegriffen werden als geschmiedetes Eisen oder Blech, es möchten vielmehr die Gusseisenbordten von der Soole stärker angegriffen werden, doch können dieselben diess wegen ihrer grossen Dicke länger abhalten. Ob hierauf wirklich Eisen in das Kochsalz übergeht, ist nicht bekannt, da Gusseisenbordte noch wenig angewandt werden. Gusseiserne Röhren werden von der Soole angegriffen und möchte es nach den obigen Versuchen auch da der Fall sein, wo keine atmosphärische Luft ins Spiel kommt. Hat sich aber erst ein Ueberzug von basischsalzsaurem Eisen gebildet, so möchte diess weniger der Fall sein, auch wenn sich in der Röhre ein Ueberzug von Gips oder Stein gebildet hat.

Eisen in roher Soole liegend, besonders geschmiedetes Eisen, erleidet bisweilen eine auffallende Veränderung, indem gehärtetes Eisen weich wird und sich nach und nach in eine unförmliche Masse verwandelt, welche aus mehreren Salzen zu bestehen scheint, die noch nicht genau analysirt sind. Eisen, welches in Salzwasser abgelöscht wird, erhält dadurch eine bedeutende Härte und Soole soll dazu kräftiger wirken als blosses Wasser.

8. Messing.

1) Messing mit Soole oder Kochsalzauflösung übergossen, so dass es davon bedeckt war, wurde nach 4 Tagen angegriffen, es lagerte sich basischsalzsaures Kupfer ab und die Auflösung reagirte mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metallgehalt.

2) Mit Kochsalzauflösung besprengt überzog es sich mit einem grünlichen Ueberzug.

3) Mit Kochsalzauflösung gekocht zeigte sich nur eine geringe Ablagerung von basischsalzsaurem Kupfer, allein es war mehr Metall aufgelöst als bei der Behandlung in der Kälte.

Messing eignet sich daher nicht zur Aufbewahrung und zur Behandlung von Kochsalzlaugen.

Es werden diese Versuche hinreichen, den Salinisten zu belehren, welche Metalle er vermeiden muss, wenn er Salzsoole behandelt.

Organische Chemie.

I.

Ueber das Erdöl von Tegernsee, im baierischen Oberlande,

vom

Professor Dr. Fr. v. Kobell.

(Vorgelesen in der Sitzung der mathem.-physik. Classe der königl. baierischen Akademie, am 11. Juli 1835.)

Unter den Producten, welche man bei der trocknen Destillation organischer Körper enthält, zeichnen sich durch ihre Eigenschaften besonders zwei Substanzen aus, welche Herr Reichenbach zuerst rein dargestellt, und unter den Namen Paraffin und Eupion sehr genau und ausführlich beschrieben hat. Das Paraffin fand Reichenbach bei der Destillation des Theers von Rothbuchen- und von Weisstannenholz; er erhielt es aber später auch als Product der Verkohlung von Thier- und Steinkohlentheer. Damit war eine Andeutung gegeben, dass es sich auch im Steinöl werde finden lassen, gleichwohl konnte Reichenbach bei der Untersuchung eines schwarzen Steinöls nur Spuren davon nachweisen, und blieb selbst in Zweifel, ob diese nicht ihren Ursprung in Verkohlung der Retortenrückstände gehabt hatten.

Eben so wenig gelang es demselben, Eupion im Steinöl aufzufinden, und somit wurde es wahrscheinlich, dass das Steinöl überhaupt kein Product eines unterirdischen Verkohlungs- oder Verbrennungsprocesses von Steinkohlenlagern sei, wie dieses bisher von vielen Naturforschern angenommen worden war. Im Gegentheile erwiesen Reichenbach's Versuche einer Destil-

lation von Steinkohlen mit Wasser, dass das Petrol in den Steinkohlen fertig präexistire, dass sich daher die Steinkohlenlager niemals in einer hohen Temperatur befunden haben können, und dass die Petrolquellen schwache Destillationen grosser Steinkohlenlager durch die allgemeine unterirdische Erdwärme seien. Aus dem chemischen Verhalten des bei der Destillation der Steinkohlen mit Wasser erhaltenen Oels ergab sich ferner, dass dasselbe wesentlich mit dem Terpenthinöl übereinkomme, und so liess sich schliessen, dass das Steinöl überhaupt wahrscheinlich das Terpenthinöl der Pinien der Vorwelt sei. Diese Schlüsse mögen allerdings für specielle Fälle haltbar sein, dass sie sich aber nicht als allgemein gültig bewähren, hat neuerdings Gregory gezeigt *).

Bei einer Analyse des Erdöls von Rangoon in Ava fand dieser Chemiker nämlich, und vor ihm schon Christison, eine Substanz, welche wesentlich mit dem Paraffin übereinkommt, und bemerkt zugleich, dass es wahrscheinlich auch Eupion enthalte, obwohl er dieses nicht ganz rein darzustellen vermochte.

Schon im Jahre 1809 hat Herr Prof. Fuchs aus dem Erdöl von Tegernsee eine paraffinähnliche Substanz durch Destillation erhalten, welche Herr Prof. Buchner **) im Jahre 1820 näher untersucht und als eine eigenthümliche unter dem Namen *Bergfett* beschrieben hat. Buchner hat die physischen Eigenschaften desselben nahe übereinstimmend mit denen des Paraffins angegeben, und unter seinen chemischen als besonders charakteristisch hervorgehoben, dass dieses Bergfett weder von Alkalien, noch von der Salpetersäure verändert wird. Das Verhalten in der Wärme giebt er aber anders an, als Reichenbach, indem er fand, dass die Substanz in der Siedehitze allmählig nach Art fetter Oele zersetzt werde. Da seitdem keine Untersuchung mit diesem Oele mehr vorgenommen wurde, und unsere Kenntnisse über die Producte der trocknen Destillation durch Reichenbach bedeutend gefördert worden sind, so war mir der Auftrag der königl. General-Bergwerks- und Salinen-Administration dahier sehr willkommen, das Erdöl von Tegernsee neuerdings auf einen Gehalt an Paraffin und Eupion zu untersuchen.

*) Journal f. prakt. Chemie 1835 B. I. H. 1. S. 1 u. folg.

**) Dessen Repertorium. B. IX. S. 290.

Bevor ich die Resultate dieser Untersuchung darlege, will ich einige Notizen über das Vorkommen dieses Erdöls anführen, welche ich der gefälligen Mittheilung meines Freundes, des Forstmeisters von Schenk in Tegernsee, verdanke.

Die Erdölquelle von Tegernsee befindet sich am östlichen Abhange des Bergrückens, welcher sich zwischen dem Breitenbach und Dürenbach in südlicher Richtung von den sogenannten alten Thennen über die Holzeralpe gegen den Tegernsee hinabzieht, gerade über der Quelle einen Vorsprung (Kopf), die Hornerin genannt, bildet und weiter abwärts in drei einzeln stehende Sandsteinhügel, die Finner-Bühel, verläuft. Die Quelle ist ⅛ Stunde westlich von der um den See führenden Vicinalstrasse entfernt, in der Nähe des Bauerngutes Rohnbogen.

Die Höhe, in welcher die Quelle zu Tage kommt, beträgt über dem mittelländischen Meere circa 2700, über dem Tegernsee 250'.

Was die Gesteine in der Nähe der Quelle betrifft, so sind die Abhänge der sich hier endigenden höheren Berge, sowie die einzeln stehenden Hügel, grösstentheils aus Sandstein zusammengesetzt, oder bestehen aus Geröllen. Der Sandstein ist von graulicher Farbe, sehr quarzig und glimmerreich und schliesst häufig kleine Partieen von graulichem oder grünlichem Schieferthon ein. Er ist nicht bituminös, auch finden sich darin keine Spuren von Braunkohlen, welche zuweilen in dem zwischen Gmund und St. Quirin anstehenden grünen Sandsteine diesseits des Sees vorkommen. Uebrigens ist dieser Sandstein auch nicht bituminös. Dagegen sind die in einer Entfernung von 2 — 3 Stunden südlich bei Kreuth und in der Laugenau anstehenden Kalksteine und Dolomite grösstentheils bitumenhaltig. Erdöl findet sich aber dort keines, sowie überhaupt nicht weiter in der Umgegend. — Die Formation von Tegernsee im Allgemeinen scheint zwischen die Gebilde des Jurakalkes und der Kreide zu stehen zu kommen. Zum Theil ist sie aufgeschwemmtes Land.

Man hat zur Sammlung des Erdöls, in der Gegend Quirinusöl genannt, einen Brunnen gegraben, in welchen mehrere Canäle zusammenlaufen, deren Wasser das Oel als eine (der niedern Temperatur wegen) dickliche schmierige Masse zu Tage fördert.

Beim Graben dieses Brunnens durchfuhr man folgende Schichten:

1) Dammerde und fruchtbaren mergelichten Boden 1—1½′ mächtig.

2) Thonigen Mergel und Torf, ohne alle Spuren von Erdöl 2 — 3.

3) Grobe, durch Mergel verbundene Geschiebe, meistens Kalk, ziemlich erdölhaltig 4 — 6′.

4) Sand, zum Theil mit Mergel gemengt, sehr reich an Erdöl, 3 — 5′ mächtig.

Die untern Schichten waren sehr nass, wie denn auch die in der Nähe befindlichen, übrigens nicht tiefen Einsenkungen des Bodens sumpfig und mit Torfmoor erfüllt sind.

Man kennt die Quelle seit 1430. Der Zufluss beträgt seit sechs Jahren im Mittel jährlich an 40 Maass.

Dieses Erdöl ist von einer bei durchfallendem Lichte bräunlichen, bei auffallendem Dunkel olivengrünen Farbe.

Es ist in niederer Temperatur dickflüssig und stockend, bei 16° R. dünnflüssig.

Sein spec. Gewicht fand ich bei 16½° R. = 0,835.

Der Geruch ist ziemlich stark, durchdringend, balsamisch, der Geschmack gering.

Es ist mit einem Span entzündbar, doch nicht leicht und brennt mit stark russender heller Farbe.

Analyse.

1 Pfund 5 Loth bair. Gew. wurden im Sandbade bei langsamem Feuer der Destillation unterworfen.

Das erste Destillat war beinahe farblos. Es wurde von Zeit zu Zeit weggenommen. Das zweite Destillat hatte eine gelbliche Farbe. Nachdem davon eine ziemliche Quantität übergegangen war, zeigte sich im Retortenhalse eine stockende Substanz. Die Vorlage wurde gewechselt und fortdestillirt, bis das Destillat von einer dunkeln, fast rothgelben Farbe überging, wo die Vorlage abermals gewechselt, und bis zu Ende destillirt wurde.

In der Retorte blieb eine poröse, schwer verbrennliche Kohle zurück, die unter der Muffel verbrannt, nur eine Spur Rückstand hinterliess, welcher nicht alkalisch reagirte und in erdigen Theilen, Kieselerde, zu bestehen schien.

Die erhaltenen Destillate wurden auf nachstehende Weise näher untersucht.

I. Destillat.

Es war beinahe farblos, zeigte einen kaum merklichen Stich ins Gelbe, war dünnflüssig wie Alkohol und besass einen starken Blumengeruch, der einige Aehnlichkeit mit Terpenthinöl hatte.

In einer Kälte von — 8° R. blieb es flüssig.

3 Unzen 100 Gran von diesem Oel wurden in einem Kolben mit 1½ Unzen concentrirter Schwefelsäure gemischt und unter Umschütteln bis 80° R. erwärmt. Die Schwefelsäure färbte sich schon vor dem Erwärmen röthlichbraun, das Oel nahm beim Erwärmen eine blass amethystrothe Farbe an, die Säure wurde dunkelbraun.

Nach dem Erkalten wurde das Oel von der Säure abgenommen. Es roch stark nach schwefelichter Säure, besass eine blassröthliche Farbe, war aber vollkommen klar. Als es einige Zeit ruhig stand, bildete sich auf der Oberfläche eine weisse Trübung. Nach 12 Stunden war die Flüssigkeit wenig trübe und ungefärbt und auf dem Boden des Gefässes hatte sich ein geringer röthlichbrauner Anflug abgesetzt. Das Oel wurde abgegossen, in einem Kolben anhaltend mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, und von der Lauge abgenommen. Es wog 2 Unzen 450 Gran. Diese wurden mit 1½ Unzen concentrirter Schwefelsäure und 200 Gran Salpeter destillirt. Das zuerst Uebergehende wurde in die Retorte zurückgegossen und dann die Hälfte langsam abgezogen. Das Destillat war beinahe farblos und roch stark nach schwefelichter Säure. In der Retorte blieb eine dicke schwarzbraune Masse zurück.

Das Destillat wurde abermals anhaltend mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, wobei diese eine gelbe Farbe annahm. Wieder abgegossen, wurde es neuerdings mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und geschüttelt. Es zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie das erste Mal. Das Oel nahm eine blasse Amethystfarbe an und die Säure färbte sich dunkelbraun. Abgegossen und mit Kalilauge, dann mit Wasser hinreichend geschüttelt, wurde es farblos. Es wurde der geringen Menge

wegen nicht weiter destillirt. Dieses Oel (1. b) hat folgende Eigenschaften:

Es ist sehr dünnflüssig, besitzt einen nicht unangenehmen blumenartigen Geruch, welcher an Terpenthinöl erinnert und sehr wenigen aromatischen Geschmak.

Das spec. Gewicht ist 0,778 bei 16° R. Auf Papier bringt es einen Fettfleck hervor, welcher in der Wärme wieder vollkommen verschwindet.

Den Siedepunct fand ich zwischen 75° und 77° R. bei 26″ 7‴ Barometerstand und 15° R. äusserer Temperatur.

Es lässt sich mit einem Span entzünden, und brennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von Kohlenanflug.

Mit Schwefelsäure erwärmt, bräunt es dieselbe allmählig und färbt sie bald ganz dunkel.

Concentrirte farblose Salpetersäure wird schon bei geringem Erwärmen gefärbt und entwickelt rothe Dämpfe. Beim Kochen ist die Wirkung sehr merklich, die Säure nimmt eine rothe Farbe an und die rothen Dämpfe entwickeln sich stärker.

Kautschuck schwillt darin bedeutend an, doch scheint wenig aufgelöst zu werden.

Da das Eupion nach Reichenbach durch ein spec. Gew. von 0,740 — 0,650 und vorzüglich dadurch charakterisirt ist, dass es bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich ist, in einer höhern entzündet, mit russfreier Flamme brennt und von Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst bis zum Sieden erhitzt, nicht merklich verändert wird, so erhellt hinreichend, dass das hier beschriebene flüchtige Oel kein Eupion sei. Wenn es von diesem etwas aufgelöst enthielte, so wäre es in jedem Falle nur eine sehr geringe Menge, weil nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure das chemische Verhalten nicht merklich verändert worden war, und eine fernere Behandlung die gänzliche Zersetzung voraussehen liess.

Dieses Destillat gehört demnach zu jenen flüchtigen Oelen, deren Collectivname *Bergnaphta* ist.

II. Destillat.

Das zweite Destillat war von gelber Farbe, dünnflüssig, im Geruch dem erstern etwas ähnlich, doch schwächer. Bei einer Temperatur von + 7° R. war es vollkommen flüssig, in

einer Kälte von — 5° R. erstarrte es grösstentheils zu einer krystallinischen, aber weichen Masse. Als ich sie auf ein Filtrum brachte, lief aber der grösste Theil durch, obwohl die umgebende Temperatur 0° war, und es blieb nur wenig zurück. Dieser Rückstand gab zwischen Fliesspapier ausgepresst, weisse Schuppen, denen ganz ähnlich, welche aus dem dritten Destillat erhalten wurden, und welche in Paraffin bestanden.

Das Oel wurde für sich destillirt und $^3/_4$ davon abgezogen.

Der Rückstand in der Retorte war ein dickes braunes Oel, welches ich mit Alkohol von 0,807 behandelte. Es löste sich ziemlich schwer im Sieden mit röthlicher Farbe auf. Beim Erkalten schied sich wieder Oel ab und es krystallisirte etwas Paraffin heraus.

Das Destillat hatte eine gelbliche Farbe und einen durchdringenden Geruch, dem von ranzigem Fett nicht unähnlich. Es wurde das halbe Volumen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, welche sich sogleich braun färbte. Nach fleissigem Schütteln und Erwärmen bis zu 80° R. wurde noch etwas Schwefelsäure und eine gehörige Quantität Salpeter zugesetzt und das Gemenge unter fortwährendem Schütteln gelinde erwärmt. Bald war der grösste Theil der Flüssigkeit zu einer schwarzen, halbfesten Masse a) verwandelt. Das Flüssige wurde davon abgegossen. Es hatte eine gelbliche Farbe. Es wurde eine heisse gesättigte Kalilauge zugefügt, womit sogleich ein dunkel röthlichbrauner theerartiger Niederschlag b) entstand. Die Flüssigkeit war vollkommen neutral, sie wurde abgegossen, der Destillation unterworfen und $^1/_3$ abgezogen. Das so erhaltene Oel (3) hat folgende Eigenschaften:

Es ist dünnflüssig, von gelber Farbe und von einem unangenehmen ranzigen Geruch, fast wie ranzige Butter.

Sein spec. Gewicht ist 0,812 bei 16° R.

Es ist vollkommen flüchtig und ein Fettfleck davon auf Papier verschwindet in der Wärme vollkommen.

Es lässt sich durch einen brennenden Span entzünden und brennt mit stark russender Flamme.

In heissem Alkohol ist es ziemlich schwer auflöslich. Die Auflösung reagirt weder auf Lackmus- noch Curcumapapier. Beim Erkalten scheidet es sich wieder grösstentheils ab.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure damit geschüt-

telt färben sich schon in gewöhnlicher Temperatur dunkelroth, in der Wärme erfolgt langsame Zersetzung.

Kalilauge ist ohne Wirkung.

Chlor verschluckt es. In der Wärme wird es wieder vollkommen ausgetrieben und das Oel verliert seinen Geruch. Auch das so behandelte Oel brennt mit stark russender Flamme.

Kautschuck schwillt darin an, wird aber nicht merklich aufgelöst.

Paraffin löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit auf.

Dieses Oel ist, wie aus dem angegebenen Verhalten erhellt, kein Eupion.

Ich untersuchte nun auch die durch Zersetzung in a) erhaltene schwarze Substanz. Sie wurde in einem Cylinderglase mit viel Wasser ausgewaschen. Als das Wasser frei von Schwefelsäure war, begann die Substanz sich allmählig mit bräunlichrother, zuletzt brauner Farbe aufzulösen. Ich setzte nun kochendes Wasser zu, worin sich ein grosser Theil mit dunkler Farbe auflöste. Die Auflösung hatte nach dem Erkalten weder einen besondern Geruch, noch Geschmack. Erwärmt roch sie etwas lederartig. Sie reagirte sauer und röthete die Lackmustinctur.

Durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure entstand eine braune Fällung.

Beim Abdampfen der wässerigen Auflösung blieb eine schwarze, oder bräunlichschwarze, glänzende, spröde Masse zurück. Ich erhitzte etwas davon in einem Glaskolben, es bildete sich ein weisser Rauch und gelbliche Tropfen, welche schwach alkalisch reagirten und für sich, noch mehr bei Zusatz von Kali, Ammoniak entwickelten. Diese Substanz ist in kaltem, noch mehr in heissem Wasser, ebenso in gewöhnlichem Weingeist, auflöslich. Von Alkohol von 0,807 spec. Gewicht wird sie nur schwer aufgelöst.

In Salpetersäure ist sie mit bräunlicher Farbe auflöslich.

Die wässerige Auflösung fällt essigsaures Kupferoxyd. Beim Filtriren läuft die Flüssigkeit mit grüner Farbe durch.

Sie fällt salzsaures und schwefelsaures Eisenoxyd.

In salzsaurem Eisenoxydul entsteht kein Niederschlag.

Sie fällt essigsauren Baryt, doch nicht sogleich.

Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie schnell ein flockiges Präcipitat, ebenso mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und salzsaurem Zinnoxydul. Kalkwasser scheint nicht gefällt zu werden.

Sämmtliche Niederschläge sind von brauner Farbe.

Wird die Auflösung mit Thonerdehydrat digerirt, so wird die Substanz gefällt. Beim Filtriren läuft die Flüssigkeit anfangs schwach gelblich gefärbt durch, dann aber farblos.

Leimauflösung wird nicht gefällt.

Der Rückstand, welcher bei der ersten Behandlung dieser Substanz mit Wasser blieb, wurde mit Kalilauge behandelt. Sie gab eine dunkelbraune, fast schwarze Auflösung, welche filtrirt wurde.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure gesättigt und der entstehende, sehr feinflockige Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Anfangs lief die Flüssigkeit gelblich durch, als aber das Waschwasser nicht mehr auf Salzsäure reagirte, begann der Niederschlag mit brauner Farbe sich aufzulösen.

Ein Theil des Niederschlags wurde nun mit heissem Wasser behandelt, worin er sich leicht auflöste. Die Auflösung reagirte sauer. Sie wurde von Salzsäure, aber nicht von Essigsäure gefällt.

Essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd gaben braune Niederschläge. Auch die mit Essigsäure versetzte wässerige Auflösung fällte das essigsaure Kupferoxyd. Schwefelsaures Eisenoxyd gab einen braunen, in kaustischem Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe auflöslichen Niederschlag.

Essigsaurer und salzsaurer Kalk gaben ebenfalls braune Niederschläge. Beim Filtriren und Auswaschen lief die Flüssigkeit weingelb durch.

Essigsaures Kali löst die Substanz auf.

Leimauflösung wird nicht gefällt.

Einen Theil der wässerigen Auflösung dieser Substanz behandelte ich mit frisch bereitetem Kieselerdehydrat. Nach 24stündiger Digestion in gelinder Wärme wurde filtrirt. Die rückständige Kieselerde liess sich vollkommen weiss auswaschen. Der erste Theil des Filtrats wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand ausgeglüht. Daraus zog Kalilauge etwas

Kieselerde, welche bei gehörigem Zusatz von Salmiak gefällt wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die bei obiger Zersetzung des flüchtigen Oels mittelst Schwefelsäure und Salpeter erhaltene Substanz, mit der von Berzelius dargestellten *Quellsatzsäure* im Wesentlichen übereinkommt. Diese Quellsatzsäure hat aber mit der Humussäure eine solche Aehnlichkeit, dass, wenn in dieser auch ein Stickstoffgehalt nachzuweisen ist, beide wohl als eins und dasselbe zu betrachten sein dürften.

Bei der trocknen Destillation einer aus Torf bereiteten Humussäure konnte ich Ammoniakbildung bemerken. Es entwikkelte sich zugleich ein starker Geruch von Kreosot, welchen meine künstliche Säure nicht zeigte.

Der durch Kalilauge erhaltene Niederschlag b) wurde in Wasser aufgelöst. Die Auflösung reagirte schwach alkalisch. Sie wurde mit Salzsäure versetzt. Es erfolgte eine gelbe Trübung und Ausscheidung bräunlicher Flocken. Die geringe Menge liess keine weitere Untersuchung zu.

III. Destillat.

Es wurde schon oben angeführt, dass das zweite Destillat abgenommen wurde, als eine stockende Substanz überzugehen anfing, welche das Oel dieses zweiten Destillats leicht auflöste.

Diese stockende Substanz ging nun reichlich über. Sie war von gelblicher Farbe. Bei + 18° R. war sie vollkommen flüssig, bei 11½° von der dicklichen Consistenz. Sie besass einen schwächern Geruch, als das zweite Destillat und war geschmacklos. Ein Theil davon wurde mit starkem Alkohol, wovon das doppelte Volumen zugesetzt wurde, unter fleissigem Schütteln gekocht. Der Alkohol färbte sich gelb und es sammelte sich auf dem Boden des Kolbens ein gelbes Oel. Die Auflösung wurde abgegossen und liess beim Erkalten Paraffin fallen. Es wurde filtrirt, der Alkohol in einer Retorte grösstentheils abgezogen und der Rückstand langsam abgedampft. Es blieb eine dunkelbraune zähflüssige Masse zurück, von schwachem aromatischem Geruch und ohne Geschmack. Im Platinlöffel entzündet, brannte sie mit starkem weisslichem Rauche. In Alkohol und Aether war sie leicht auflöslich. Die Auflösung in Alko-

hol zeigte keine saure Reaction und brannte mit gelber Flamme. Auch in Kalilauge war sie zum Theil löslich, und Salzsäure brachte darin ein gelbliches Präcipitat hervor.

Diese Substanz ist schon von Buchner beobachtet und als ein Harz bestimmt worden. Ich erhielt sie nur in geringer Menge.

Den grössten Theil des stockenden Destillats presste ich bei einer Temperatur von 0° zwischen Fliesspapier aus, und erhielt so etwas gelblich gefärbte, fettig zum Theil auch perlmutterartig glänzende Schuppen und Blättchen. Sie waren stark durchscheinend, etwas zähe und biegsam.

Ich löste sie nach dem Verfahren von Gregory einige Male in heissem Aether auf, welcher sie in grosser Menge aufnahm, und presste die beim Erkalten erstarrende Masse gut aus. Die so gereinigte Substanz wurde nun nochmals in Alkohol von 0,807 Gewicht im Sieden aufgelöst. Die Auflösung trübte sich beim Ausgiessen in ein kaltes Glas sogleich und setzte beim Erkalten ein schönes, weisses, den Schneeflocken ähnliches Paraffin ab. Es wurde auf ein Filtrum gebracht, ausgepresst, auf Wasser und dann für sich geschmolzen.

Das so erhaltene Paraffin zeigte ein dem von Reichenbach angegebenen sehr ähnliches Verhalten, doch bräunte es die Schwefelsäure in der Wärme sehr merklich. Ich erhitzte es daher mit dieser Säure bis zum Verdampfen, nahm die mit kohligen Theilen gemengte Kruste nach dem Erkalten ab, behandelte sie mit Aether, presste das aus der Auflösung niederfallende Paraffin aus, schmolz es auf Wasser und dann für sich.

So gereinigt zeigt es folgende Eigenschaften:

Es ist vollkommen weiss, in dünnen Platten durchscheinend, in sehr dünnen durchsichtig und farblos.

Der Glanz ist fettartig, etwas zum Wachsglanz geneigt.

Es fühlt sich fettig, doch trocken an und ist vollkommen geruch- und geschmacklos.

Beim Schneiden zeigt es sich etwas zähe und lässt sich in dünnen Platten biegen. Beim Zerbrechen zeigt eine dicke Platte körnigen Bruch.

Das spec. Gewicht fand ich bei 16° R. = 0,914. Das Paraffin, welches Gregory aus dem Erdöl von Rangoon erhielt, hatte ein Gewicht von 0,915, also vollkommen überein-

stimmend. Reichenbach giebt aber das spec. Gew. nur zu 0,87 an. Buchner schliesst aus dem Untersinken in absolutem Alkohol und aus dem Schwimmen auf Weingeist von 0,850, dass das Gewicht etwas über 0,80 sein dürfte. Es geht daraus hervor, dass das von Buchner zuerst dargestellte Paraffin noch nicht die Reinheit besass, welche ihm durch das von Reichenbach vorgeschriebene Verfahren gegeben werden kann.

Worin die Differenz im spec. Gewicht bei dem von mir dargestellten und dem Reichenbach'schen Paraffin ihren Grund habe, weiss ich nicht, doch vermuthe ich mit Gregory, dass Reichenbach's Paraffin vielleicht noch etwas Eupion enthielt.

Für sich einer Lichtflamme genähert, schmilzt es wie Wachs, ohne sich zu entzünden. In einem Platinlöffel bis zum Sieden erhitzt, ist es entzündlich und verbrennt mit einer schönen, weissen Flamme, ohne Rauch und Russ und ohne einen Geruch zu verbreiten.

Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure sind darauf ohne Einwirkung, und können damit bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dass eine merkliche Zersetzung Statt findet.

Concentrirte Schwefelsäure kann damit bis 80° R. erhitzt werden, ohne sich merklich zu bräunen; setzt man die Erhitzung fort, so verdampft ein Theil des Paraffins als weisser Rauch und es tritt allmählig Zersetzung ein, indem sich schwärzliche Flocken bilden. Das Reichenbach'sche Paraffin verhält sich nach einem vergleichenden Versuche ebenso. Diese braunen Flocken, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Kalilauge behandelt, gaben eine partielle bräunliche Auflösung, welche mit Salzsäure einen bräunlichen Niederschlag gab, den ich nicht weiter untersucht habe.

Kochende Kalilauge zeigt nicht die geringste Einwirkung. Nach dem Erkalten schwimmt das Paraffin vollkommen unverändert oben, die Lauge ist ungefärbt und giebt beim Neutralisiren mit Salzsäure keine Trübung.

Schwefel wird davon im Schmelzen zu einer bräunlichen Flüssigkeit aufgelöst. Die Krystallbildungen, welche Reichenbach beschreibt, konnte ich nicht wahrnehmen, wahrscheinlich weil ich nur mit kleinen Mengen arbeitete.

In Wasser ist es völlig unlöslich.

Es ist sehr leicht und in grosser Menge in heissem Aether, weit weniger in kochendem Alkohol von 0,807 auflöslich. Von gewöhnlichem Weingeist wird eine grosse Menge zur Auflösung erfordert.

Terpenthinöl löst es ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, doch etwas langsamer, als das Reichenbach'sche Paraffin.

Den Schmelzpunct fand ich bei 41—44° R. Bei dem Versuche wurde das Paraffin in eine Porcellanschale eingeschmolzen, nach dem Erkalten mit einer dünnen Schichte Wasser übergossen und das Thermometer so gestellt, dass die Kugel das Paraffin berührte. Die Schale wurde auf einer Thonplatte über der Weingeistlampe erhitzt und der Schmelzpunct bei dem ersten aufsteigenden Paraffintropfen am Thermometer abgelesen. Paraffin von Reichenbach zeigte unter denselben Umständen Schmelzung zwischen 39—40° R.

In einer kleinen Glasretorte über der Weingeistlampe destillirt, ging dieses Petrolparaffin als ein weisser schwerer Rauch über, welcher sich in ein Gefäss giessen liess. Dieser Rauch hat einen sehr schwachen Geruch, dem von schmelzendem Wachs etwas ähnlich. Giesst man siedendes Wasser in das mit dem Rauche beschlagene Gefäss, so erhält man beim Abkühlen das Paraffin als eine Kruste völlig unverändert wieder. In der Retorte blieb nur ein sehr geringer Kohlenanflug ringförmig zurück. Ganz gleich verhält sich das Reichenbach'sche Paraffin.

Da das von Buchner dargestellte Paraffin wahrscheinlich nicht ganz ölfrei war, so schien es ihm, wie oben erwähnt, beim Erhitzen in einer Glasröhre eine allmählige Zersetzung zu erleiden.

Nach diesen Versuchen halte ich es ausser Zweifel gesetzt, dass das Erdöl von Tegernsee Paraffin aufgelöst enthalte. Dass dieses Paraffin nicht dem verkohlten Rückstande in der Retorte seinen Ursprung verdanke, beweist hinlänglich, dass es sich schon in dem zweiten Destillate fand. Auch wurde beim dritten Destillat die Vorlage gewechselt, als die stockende Substanz von einer dunkleren etwas röthlichen Farbe überzugehen anfing, womit die Destillation sich endigte. Dieses letzte Destillat enthielt auch noch viel Paraffin.

Um aber in dieser Beziehung jeden Zweifel zu beseitigen, destillirte ich noch von einer besondern Quantität Erdöl die leichtflüchtigen Oele ab, und behandelte den Rückstand, welcher in der Wärme vollkommen flüssig war, ohne eine Spur von Kohle abgesetzt zu haben, mit Alkohol. Ich erhielt dasselbe Paraffin.

Die Gegenwart dieser Substanz lässt sich auch schon dadurch nachweisen, dass man das Erdöl unmittelbar mit starkem Alkohol behandelt, aus welchem nach einiger Zeit glänzende Paraffinflitter sich ausscheiden.

Dieses Paraffin aus dem Erdöl von Tegernsee hat nach einer von Hrn. Buchner jun. angestellten Analyse dieselbe elementare Zusammensetzung, wie das Theer- und Wachsparaffin. Es wurden 0,2 Grammes mit Kupferoxyd im Liebig'schen Apparate verbrannt und so erhalten: 0,267 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung für 100 Theile:

Kohlenstoff	86,40
Wasserstoff	14,83
	101,23.

Nach Gay-Lussac besteht das Theerparaffin aus:

Kohlenstoff	85,22
Wasserstoff	14,98
	100,20.

Nach Ettling das Paraffin aus Wachs aus:

Kohlenstoff	85,1942	— 85,5746
Wasserstoff	14,9398	— 14,8949
	100,1341.	100,4695.

Sämmtliche Analysen geben die Formel des ölbildenden Gases, nämlich $C_2 H_4$.

Das vom Auspressen des Paraffins mit Oel getränkte Papier wurde mit Wasser ausgekocht und das Oel abgenommen. Es hatte eine dunkelbraune, bei auffallendem Lichte bläulichschwarze Farbe und einen brenzlichen, nicht sehr starken Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich nicht entzünden, etwas erhitzt brennt es mit stark russender Flamme. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es grösstentheils zersetzt.

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich demnach folgende nähere Bestandtheile des Erdöls von Tegernsee:

1) Bergnaphta.

2) Ein flüchtiges Oel, welches schon bei — 5° R. ein Stearopten ausscheidet. Es wird durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpeter zu Quellsatzsäure zersetzt.

3) Eine harzartige Substanz und

4) Paraffin, übereinkommend mit dem Theer- und Wachsparaffin.

Dass ein Petroleum von solcher Zusammensetzung in Steinkohlen, wie sie die grosse Kohlenformation ausmachen, präexistire, ist nicht wahrscheinlich. Wir wissen zwar, dass eine der Verkohlung ähnliche Zersetzung vegetabilischer Substanzen durch einen Process der Verwesung hervorgebracht werden könne, und so wäre es wohl möglich, dass unter günstigen Umständen die Elemente auch auf diesem Wege zu Paraffin zusammentreten könnten. Da aber der Bildungs- und Umbildungsprocess auf sogenanntem trocknem Wege in der Natur keine seltene Erscheinung ist, und das Paraffin bis jetzt nur auf solchem dargestellt werden konnte, so liegt es näher, ein paraffinhaltiges Petrol als ein Product trockner Destillation anzusehen, wobei die das Material liefernden Kohlen alles Bitumen verloren haben mussten. Die gewöhnlichen Steinkohlen können aber, als noch bitumenhaltige, nicht die Residuen dieses Processes sein.

Vielleicht ist der Anthracit dieses Residuum, bei welchem nicht nur das gänzliche Fehlen des Bitumens, so wie die Abwesenheit aller organischen Textur, sondern auch sein häufiges Vorkommen in vulcanischen Gebilden zu dem Schlusse berechtigt, dass er in einer hohen Temperatur sich befunden habe. Wirklich finden wir auch Stein- und Braunkohlenlager in der Nähe von Basalten oder wo sie von dolomitischen und basaltischen Gangmassen durchsetzt sind, zu Anthracit umgewandelt. Ein solcher Anthracit dürfte von dem in Granit und Porphyren vorkommenden nicht anders verschieden sein, als dadurch, dass dieser unter einem starken Drucke compacter geworden ist. Das Vorkommen des Anthracits (?) im Uebergangskalk, welcher häufig bituminös ist und stellenweise Asphalt ausgeschieden enthält, ist noch nicht hinlänglich genau untersucht, es lässt sich übrigens auch daraus erklären, dass dieser Kalkstein in sehr naher Berührung steht mit den ältesten Feuergebilden.

Die Auflöslichkeit des Paraffins in den bei solchen Processen sich bildenden flüchtigen Oelen und seine Eigenschaft, mit diesen flüchtig zu sein, vielleicht um so vollkommner, als eine langsame Destillation wirksam ist, erklärt sein Vorkommen in manchen durch Wasser zu Tage geförderten Erdölen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Bitumen des Uebergangskalkes, so wie mancher anderer Gesteine Paraffin enthalte, wenn man auch nach Reichenbach's Versuchen annehmen muss, dass viele mit einem paraffinfreien flüchtigen Oele imprägnirt sind.

Was das Erdöl von Tegernsee betrifft, so kennt man die Unterlage der dortigen Kalk- und Sandsteine noch nicht. Will man der Buch'schen Theorie über den Dolomit beistimmen, wozu ich meinerseits wenig geneigt bin, so liesse sich Augitporphyr auf dem Grund der Gebirge vermuthen. Die in der Gegend spurenweise, bei Miesbach und Benedictbeiern in beträchtlichen Massen vorkommenden Braunkohlen lassen vielleicht auf tiefer liegende Kohlenflötze schliessen. Indessen kann man erst von künftigen Beobachtungen eine sichere Basis zur Erklärung des Ursprunges solcher Erdölquellen erwarten und wenn gegenwärtig Hypothesen hierüber erlaubt sind, so mag ihr Zweck vorzüglich der sein, eine weitere Forschung zu leiten und auf die dabei in Betracht kommenden Puncte aufmerksam zu machen.

Gegen die von Reichenbach bei der trocknen Destillation organischer Substanzen gemachten Erfahrungen ist es, dass in diesem paraffinhaltigen Petrol kein Eupion sich vorfindet. Reichenbach fand es als den steten Begleiter des Paraffins, so dass er es gleichsam als das Eläopten desselben ansieht.

Ich will indessen auch die gänzliche Abwesenheit desselben in dem untersuchten Erdöle nicht behaupten, um es aber in geringen Spuren nachzuweisen, wäre eine grössere Quantität zu verarbeitenden Materials nothwendig gewesen, als mir zu Gebote stand. —

II.

Ueber den absoluten Werth der gebräuchlichsten Holzarten als Brennmaterial,

von

PETERSEN und SCHŒDLER.

(Ann. d. Pharm. XVII. 139.)

In meiner Vorlesung über Agricultur und Forstchemie habe ich es als einen grossen Mangel gefunden, dass die Zusammensetzung der gewöhnlichsten Holzarten so gut wie unbekannt ist. Die ausführlichen und genauen Versuche von Gay-Lussac und Thénard haben bewiesen, dass die reine Holzfaser, das heisst das Skelett des Holzes, völlig befreit von in Säuren, Alkalien, Weingeist und Wasser löslichen Theilen bei allen Holzarten einerlei Zusammensetzung besitzt; dieses Resultat von rein wissenschaftlichem Interesse giebt in der Praxis keinen Anhaltepunct für die Schätzung des Brennwerthes; denn wir verbrennen ja nicht reine Holzfaser, sondern Holz mit allen den Verbindungen durchdrungen, welche durch die Natur des Baums, von dem es genommen ist, bedingt wurde; aber diese Materien können, wie Harz oder ölige Stoffe, die Brennbarkeit erhöhen, manche andere können sie vermindern. Diese Betrachtungen sind die Veranlassung zu den nachstehenden Analysen geworden; die Herren Schödler und Petersen haben sich dieser mühevollen und langwierigen Arbeit in meinem Laboratorium und unter meinen Augen mit einer seltenen Beharrlichkeit unterzogen, jede Holzart, und zwar in dem Zustande, wie sie aus dem Walde kommt, wurde vor der Verbrennung mit Kupferoxyd in das feinste Pulver verwandelt, sodann in einem Trockenapparat, der mit siedendem Wasser umgeben war, so lange in einem trocknen Luftstrom erhitzt, bis das Pulver an Gewicht nicht mehr abnahm; es wurde sodann mit der Vorsicht gewogen, dass es keine Feuchtigkeit anziehen konnte, die Mischung mit Kupferoxyd in einem warmen Porcellanmörser bewerkstelligt, und nachdem sie in die Verbrennungsröhre gebracht worden war, im luftleeren Raume, unterstützt durch eine mässige Wärme, von allem hygroskopischen Wasser befreit. Durch die Verbrennung wurde Kohlensäure und Wasser erhalten, aus welchen der Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet wurde. Alle Holzarten hinterliessen

nach dem vollkommenen Verbrennen eine gewisse, obwohl verhältnissmässig sehr kleine Quantität Asche, in welcher sich kohlensaure Salze befinden. Jede Analyse ist demnach mit einem kleinen Fehler in dem Kohlenstoffgehalte behaftet, der im Maximo nicht über 0,2 p. C. beträgt; diess ist weniger als die gewöhnlichsten Beobachtungsfehler ausmachen, und da man diesen Verlust ziemlich sicher bei allen analysirten Holzarten gleichsetzen kann, so erleiden die Schlüsse, die man aus den Resultaten ziehen kann, nicht die geringste Veränderung. Es muss noch bemerkt werden, dass alle Holzarten vom Stamme genommen waren. Liebig.

Analysen.

Holzart.	Menge der verbrannten Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
1. Quercus Robur.	0,353	0,629	0,190	49,270	5,974	44,756
Eiche.	0,371	0,665	0,206	49,595	6,163	44,242
		Mittel aus Beiden:		49,432	6,069	44,499
2. Fagus sylvatica.	0,360	0,628	0,203	48,235	6,258	45,507
a) Rothbuche.	0,409	0,712	0,232	48,134	6,296	45,575
			Mittel:	48,184	6,277	45,539
3. Fagus sylvatica.	0,287	0,503	0,164	48,461	6,271	45,268
b) Weissbuche.	0,256	0,450	0,146	48,605	6,330	45,065
			Mittel:	48,533	6,301	45,166
4. Betula alba.	0,316	0,556	0,180	48,652	6,325	45,023
Birke.	0,257	0,446	0,147	48,552	6,424	45,024
			Mittel:	48,602	6,375	45,023
5. Betula Alnus.	0,262	0,457	0,145	49,169	6,262	44,569
Erle.	0,232	0,413	0,129	49,223	6,172	44,605
			Mittel:	49,196	6,217	44,587
6. Pinus Larix.	0,270	0,492	0,156	50,389	6,413	43,198
Lerche.	0,313	0,564	0,175	49,824	6,206	43,970
			Mittel:	50,106	6,310	43,584

Holzart.	Menge der verbrannten Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
7. Pinus Abies.	0,256	0,462	0,149	49,901	6,460	43,639
Weiss-Edeltanne.	0,276	0,499	0,158	49,992	6,354	43,654
			Mittel:	49,946	6,407	43,647
8. Pinus Picea.	0,254	0,457	0,146	49,750	6,380	43,870
Fichte.	0,278	0,497	0,160	49,433	6,388	44,179
			Mittel:	49,591	6,384	44,025
9. Pinus sylvestris.	0,261	0,471	0,146	49,898	6,209	43,893
Kiefer-Rothtanne.	0,270	0,488	0,153	49,976	6,290	43,734
			Mittel:	49,937	6,250	43,813
10. Prunus domestica.	0,257	0,460	0,135	49,492	5,830	44,678
Pflaume.	0,233	0,414	0,128	49,130	6,090	44,772
			Mittel:	49,311	5,964	44,725
11. Prunus Cerasus.	0,368	0,650	0,208	48,840	6,250	44,910
Kirsche.	0,229	0,405	0,130	48,809	6,301	44,890
			Mittel:	48,824	6,276	44,900
12. Pyrus Malus.	0,244	0,430	0,139	48,729	6,323	44,948
Apfel.	0,302	0,536	0,169	49,075	6,211	44,714
			Mittel:	48,902	6,267	44,831
13. Pyrus communis.	0,278	0,498	0,160	49,533	6,388	44,079
Birne.	0,334	0,595	0,190	49,258	6,314	44,428
			Mittel:	49,395	6,351	44,254
14. Diospyros Ebenum	0,256	0,460	0,123	49,727	5,333	44,950
Ebenholz.	0,186	0,336	0,090	49,950	5,371	44,679
			Mittel:	49,838	5,352	44,810
15. Buxus sempervirens.	9,253	0,452	0,147	49,400	6,449	44,151
Bux.	0,266	0,471	0,158	49,337	6,593	44,070
			Mittel:	49,368	6,521	44,111
16. Ulmus suberosa.	0,262	0,494	0,149	50,227	6,312	43,461
Korkulme.	0,236	0,428	0,139	50,146	6,537	43,317
			Mittel:	50,186	6,425	43,389

Holzart.	Menge der verbrannten Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
17. Populus nigra.	0,272	0,491	0,152	49,925	6,203	43,972
Pappel.	0,242	0,433	0,140	49,472	6,421	44,105
			Mittel:	49,699	6,312	43,989
18. Fraxinus excelsior.	0,303	0,538	0,166	49,096	6,081	44,823
Esche.	0,214	0,384	0,117	49,616	6,068	44,316
			Mittel:	49,356	6,075	44,569
19. Juglans regia.	0,308	0,545	0,180	48,927	6,487	44,586
Wallnuss.	0,281	0,501	0,162	49,299	6,399	44,302
			Mittel:	49,113	6,443	44,444
20. Robinia Pseudacacia.	0,315	0,552	0,176	48,455	6,201	45,344
Acacie.	0,336	0,592	0,192	48,883	6,342	44,775
			Mittel:	48,669	6,272	45,059
21. Tilia europaea.	0,247	0,443	0,159	49,592	6,882	43,526
Linde.	0,323	0,575	0,199	49,224	6,839	43,937
			Mittel:	49,408	6,861	43,731
22. Aesculus Hippocastanum.	0,254	0,451	0,154	49,096	6,729	44,175
Rosskastanie.	0,310	0,550	0,187	49,058	6,699	45,268
			Mittel:	49,077	6,714	44,209
23. Salix fragilis.	0,259	0,457	0,150	48,828	6,429	44,743
Weide.	0,300	0,530	0,170	48,850	6,290	44,860
			Mittel:	48,839	6,360	44,801
24. Acer campestris.	0,253	0,455	0,143	49,217	6,273	44,510
Aborn.	0,290	0,518	0,166	49,390	6,340	44,270
			Mittel:	49,803	6,307	43,890

Holzart.	100 Theile derselben erfordern zur vollkommnen Verbrennung: Sauerstoff.	Abgezogen hiervon die, in jedem Holze schon vorhandene Sauerstoffmenge.	Quantum des Sauerstoffs, den 100 Thle. jeder Holzart zu vollkommner Verbrennung noch aufzunehmen haben.
1. Tilia europaea. Linde.	184,254	43,731	140,523
2. Ulmus suber. Ulme.	182,797	43,389	139,408
3. Pinus Abies.	182,024	43,647	138,377
4. Pinus Larix.	181,666	43,584	138,082
5. Aesculus Hippocastanum.	182,211	44,209	138,002
6. Buxus sempervir.	181,426	44,111	137,315
7. Acer campest.	180,850	43,890	136,960
8. Pinus sylvest.	180,744	43,813	136,931
9. Pinus Picea.	180,911	44,025	136,886
10. Populus nigra.	180,617	43,989	136,628
11. Pyrus commun.	180,135	44,254	135,881
12. Juglans regia.	180,134	44,444	135,690
13. Betula Alnus.	178,540	44,587	133,953
14. Salix fragilis.	178,752	44,801	133,951
15. Quercus Robur.	177,971	44,499	133,472
16. Pyrus Malus.	178,171	44,831	133,340
17. Fraxinus excels.	177,820	44,569	133,251
18. Betula alba.	178,252	45,023	133,229
19. Prunus Ceras.	178,039	44,900	133,139
20. Robinia Pseudacacia.	177,602	45,059	132,543
21. Fagus sylvat. Weissbuche.	177,478	45,166	132,312
22. Prunus domest. Pflaume.	176,813	44,725	132,088
23. Fagus sylvat. Rothbuche.	176,373	45,539	130,834
24. Diospyros Ebenum. Ebenholz.	173,288	44,810	128,478

Die erste Tabelle bedarf keiner Erläuterung; in der zweiten sind die Sauerstoffquantitäten berechnet, die 100 Theile einer jeden dieser Holzarten aus der Luft aufnehmen, um vollständig zu verbrennen. Diese Sauerstoffmengen drücken den relativen Brennwerth des Holzes aus, denn die durch die Verbrennung entwickelten Wärmequantitäten sind diesen Sauerstoffmengen proportional.

Bei der Ansicht der zweiten Tabelle wird man es von vorn herein auffallend finden, dass die Hölzer nicht in der Reihe auf einander folgen, welche ihr Preis, oder der Werth, den sie im gewöhnlichen Leben besitzen, ihnen anzuweisen scheint. Im Allgemeinen findet man den Kohlenstoffgehalt ziemlich gleich, der Hauptunterschied liegt in dem Wasserstoffgehalt. Wenn man nun bedenkt, dass 100 Theile Wasserstoff um vollständig zu verbrennen 800 Theile Sauerstoff bedürfen, während 100 Theile Kohlenstoff nur 262 Sauerstoff nöthig haben, so wird man es erklärlich finden, warum das Lindenholz, welches den meisten Wasserstoff enthält, mehr Wärme bei seiner Verbrennung entwickeln muss, als das Buchenholz, welches einen viel geringeren Wasserstoffgehalt besitzt.

Daraus ergiebt sich dann ferner, dass der Werth, den diese Hölzer im gewöhnlichen Leben besitzen, ziemlich unabhängig von ihrem absoluten Brennwerth ist, und dass er von andern Umständen bedingt werden muss.

In der That bedürfen wir zu unsern gewöhnlichen Feuerungen in den Küchen und zum Heizen in eisernen Oefen eines Holzes, welches weniger eine starke und intensive, als mässige aber anhaltende Hitze giebt, und in dieser Rücksicht werden wir die wasserstoffreichen Holzarten den andern, die es verhältnissmässig weniger sind, bei weitem nachsetzen. Das Lindenholz, die verschiedenen Tannen- und Kiefernarten sind reich an Wasserstoff; dieser Körper ist es hauptsächlich, der mit einer gewissen Portion Kohlenstoff das Gas liefert, welches die Flamme des Holzes bildet. Diese Hölzer sind es, welche eine schnelle und intensive Hitze mit lebhafter Flamme geben, die wenig und eine leichte Kohle hinterlassen. Von der in dem Holz enthaltenen Wasserstoffmenge hängt die nach dem Verbrennen zurückbleibende Kohle ab, denn dieser Wasserstoff bildet mit Kohlenstoff Kohlenwasserstoffgas, er ist wesentlich Kohle

entführend. Bei dem Buchenholz ist es umgekehrt, es giebt bei dem Verbrennen eine kurze, verhältnissmässig weit weniger lebhafte Flamme und die rückbleibende, langsam verglimmende Kohle ist es, worauf wir den meisten Werth legen. Das Eichenholz steht in Beziehung auf diese Eigenschaften und auch in seinem Werth in der Mitte zwischen den beiden genannten Holzarten.

Wenn wir unsere Feuerungen nach jedem Holz im besonderen einrichten könnten, so würde der Werth im gewöhnlichen Leben, für ein gleiches Gewicht Holz, durch die Stellung in der zweiten Tabelle genau ausgedrückt werden; dass diess nicht der Fall ist, haben wir so eben berührt: wir wollen nur ein Beispiel anführen, wo sich dieser Werth ausgleicht. Im ganzen Norden wird als Brennmaterial hauptsächlich das Tannen- und Kiefernholz benutzt, aber es wird in diesen Ländern nicht in Oefen von Eisen, sondern in Thonöfen, in Oefen von Mauerwerk verbrannt; hier wird die schnelle und intensive Hitze, die es giebt, gleich vom Anfang in Beschlag genommen, und wenn man will, von den Oefen selbst gefangen gehalten, die die Wärme erst nach und nach wieder mittheilen; hier haben sich offenbar die Apparate zum Wärmen nach dem Brennmaterial gerichtet, und für Erreichung des nämlichen Zweckes wird man das Kiefern- und Tannenholz dem gleichen Gewicht Buchenholz vorziehen.

Was die Menge von Kohle betrifft, die man bei Verkohlung der verschiedenen Holzarten gewinnen kann, so muss diese im umgekehrten Verhältniss zu dem Wasserstoffgehalte des Holzes stehen, je mehr Wasserstoff das Holz enthält, desto weniger Kohle muss es geben, desto mehr Kohle wird als Gas von dem Wasserstoff in Beschlag genommen und verflüchtigt werden. Die Praxis steht hiermit im vollkommensten Einklange.

Was in dem Vorhergehenden gesagt worden, bezieht sich, wir machen wiederholt darauf aufmerksam, auf gleiche Gewichte der untersuchten Holzarten; wir kaufen aber das Holz nicht dem Gewicht, sondern dem Maass nach, und in dieser Beziehung ergiebt sich von selbst ein Unterschied in dem Preis je nach dem spec. Gewicht der Holzarten. Nach den von Bull

In Amerika angestellten Versuchen ist das Gewicht eines Cubikmeters der folgenden Holzarten:

	Gewicht eines Cubikmeters in Kilogramm.
Eiche	479
Amerik. Eiche	431
Buche	404
Birke	299
Kiefer	250
Pappel	221.

Hier ergiebt sich von selbst, dass man in einem gleichen Raum Buchen- oder Eichenholz bei weitem mehr Wärme liefernde Materie hat, als bei Kiefern oder Pappelholz.

Weiches leichtes Holz bietet dem Sauerstoff eine bei weitem grössere Oberfläche, denn es verbrennt schneller und vollkommner als dichtes hartes Holz; letzteres destillirt im Innern blos ab, und wenn die Gase, die es entwickelt, verbrannt sind, so hat man an Kohlenrückstand 19—25 Mal mehr, als wie von leichtem Holz. Die Versuche von Peclet haben mit Gewissheit dargethan, dass das Wärmestrahlungsvermögen glühender Gase, das heisst der Flamme, unendlich kleiner ist, als das der glühenden Kohle; daraus ergiebt sich dann, dass das Verhältniss der fortgeführten Wärme und der strahlenden Wärme beim Verbrennen der Hölzer sehr verschieden sein muss. Je härter und dichter das Holz ist, je weniger Wasserstoff es enthält, desto grösser ist die Quantität der strahlenden Wärme, die es liefert, die weichsten Hölzer strahlen die wenigste Wärme aus.

Die weichen wasserstoffreichen Hölzer muss man von allen Heizungen, wenn es auf die strahlende Wärme hauptsächlich ankommt, ausschliessen. Beim Heizen von Kesseln, wo die strahlende Wärme direct auf die zu erhitzende Fläche wirkt, in Kaminen, in eisernen Oefen muss das harte Holz vorgezogen werden; allein handelt es sich darum, eine hohe Temperatur längs einer gewissen Entfernung vom Feuerheerde hervorzubringen, also in gemauerten Oefen, in Porcellanfabriken, Glashütten, so ist gerade das Holz, was die meiste Kohle giebt, vom geringsten Werth, denn der Feuerraum wird mit Kohlen überladen, ohne dadurch den Effect der sich nach allen Seiten hin verbreitenden Flamme hervorzubringen.

III.

Identität der Flechtensäure mit der Paramalëin- und Fumarsäure,

von

F. Schœdler.

(Ann. d. Pharm. XVII, 148.)

Wenn man isländisches Moos mit kaltem Wasser übergiesst, so nimmt letzteres bald eine deutlich saure Reaction an. Wird die saure Flüssigkeit mit einer Basis neutralisirt, so zeigt sich bei fortgesetzter Digestion in Kurzem wieder das Vorhandensein einer freien Säure. Dieses Verhalten des isländischen Mooses ist schon seit längerer Zeit bekannt. Pfaff hat zuerst jene Säure abgeschieden, ihre Darstellung und einige ihrer Eigenschaften beschrieben, und hat mit dem, ihr beigelegten Namen der Flechtensäure, den Reichthum der neuerdings entdeckten Pflanzensäuren vergrössert.

Es sind hauptsächlich seine Angaben, welche man über diesen Gegenstand in den neuern Lehrbüchern der Chemie wiederholt findet, und da er es unterlassen hat, die eigentliche Beschaffenheit dieser Säure analytisch darzuthun, so konnte derselben bis jetzt noch keine bestimmte Stelle angewiesen werden.

Herr Professor Liebig machte mich auf diesen Mangel aufmerksam, und seiner Aufforderung, sowie seiner gütigen Anleitung verdanke ich das Resultat der nachstehenden Untersuchung.

Den vorhandenen Angaben folgend, übergoss ich eine Partie kleingehackten isländischen Mooses mit kaltem Wasser, und stumpfte die am andern Tage sich zeigende saure Reaction durch Zusatz von kohlensaurem Natron ab. So oft sich wieder freie Säure zeigte, wurde die Sättigung wiederholt, bis nach mehreren Tagen die Flüssigkeit schwach alkalisch blieb. Sie wurde nun durch Auspressen von dem Moose getrennt, von welchem sie stark dunkelbraun gefärbt ablief. Mit einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Blei wurde der Auszug nun so lange versetzt, als noch ein dunkelgrünlich gefärbter Niederschlag entstand, der, nachdem er sich abgesetzt hatte, die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen ungefärbt erscheinen liess.

Dieser Niederschlag ist ungemein reichlich, und besteht in einem gelatinösen, dicklichen Brei, dessen weitere Behandlung eben so beschwerlich als wenig ergiebig ist.

Es waren am andern Tage eine ziemliche Menge äusserst feiner, glänzender Krystallnädelchen in demselben zu erkennen, wesshalb er gesammelt, mit vielem Wasser stark ausgekocht, und auf ein Filter gegeben wurde. Aus der abgelaufenen, erkalteten Flüssigkeit schied sich sodann ein gelblich gefärbtes, schweres Bleisalz in zusammengehäuften Nadeln aus.

Dieses schwerlösliche Salz wurde fein zerrieben, in heissem Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und die von dem entstandenen Schwefelblei getrennte, stark sauer reagirende und schmeckende Flüssigkeit lieferte, zur Hälfte verdampft, vollkommen weisse, blumenkohlartig zusammengehäufte Krystalle, welche, wie sich später erwies, reine Flechtensäure waren.

Dasselbe Bleisalz wurde erhalten, wenn man den gefärbten Auszug kochend mit der salpetersauren Bleilösung fällte und sogleich filtrirte. Am leichtesten krystallisirt das flechtensaure Blei aus der, durch Zusatz von etwas Essigsäure, sauer gemachten Flüssigkeit.

Durch salpetersaures Blei, und ebenso durch essigsaures Blei wird aber aller Farbstoff und viel Gallerte aus dem Auszug mit niedergeschlagen, was einestheils eine Verunreinigung des Salzes, anderntheils durch die Menge des entstehenden Niederschlages einen grossen Verlust herbeiführt. — Es wurde desshalb ein Mittel wünschenswerth, diesem Uebelstande abzuhelfen. Versuche zeigten, dass, wenn man eine Probe des mit Natron gesättigten, gefärbten Auszugs, kalt mit einem Ueberschuss von Schwefelbaryum, oder Kalkmilch versetzte, oder denselben Auszug mit einer geringern Menge eines dieser beiden kochte, fast aller Farbstoff niedergeschlagen wurde, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit nur noch unmerklich gelb gefärbt erschien.

Versetzte man nun die stark alkalische Probe mit Essigsäure im Ueberschuss und fügte dann basisch essigsaures Blei hinzu, so schieden sich noch einige Flocken eines röthlichen Farbestoffes ab, aus der wasserhellen Flüssigkeit aber wurde ein völlig weisses, schön krystallisirtes Bleisalz erhalten.

Es lag nun nahe anzunehmen, dass, wenn man anstatt die Säure aus dem Moose mit Natron auszuziehen, hierzu sogleich Kalkmilch nehmen würde, ein von Farbstoff fast freier Auszug erhalten werden möchte. Da sich diess durch einen Versuch bestätigt fand, so ergab sich hieraus folgende Darstellungsweise des flechtensauren Bleisalzes als die einfachste und belohnendste:

Das zerhackte isländische Moos wird mit Wasser, welchem Kalkmilch zugesetzt war, unter öfterem, starkem Umrühren 5—6 Tage lang digerirt, sodann ausgepresst, der erhaltene unklare, gelbliche Auszug zur Hälfte verdampft, sodann mit Essigsäure sauer gemacht und noch heiss mit basisch essigsaurem Blei so lange versetzt, als sich röthliche Flocken abscheiden, ohne dass jedoch ein weisser Niederschlag entsteht und endlich filtrirt. Die röthliche Trübung, welche durch Bleisalz in einem solchen Auszug erzeugt wird, der vorher mit Kalk behandelt worden war, ist äusserst unbedeutend. Sie steht in keinem Verhältniss zu dem copiösen Niederschlag, den man erhält, wenn der braungefärbte Natronauszug geradezu mit neutralen Bleisalzen gefällt wird. Werden die oben entstehenden röthlichen Flocken auf einem Filter gesammelt, so bilden sie ein rothbraunes Pigment, wahrscheinlich ein eigenthümlicher Farbstoff des isländischen Mooses, der von Kalk nicht gefällt wird, während derselbe den grünen Farbstoff und alle Gelatina vollkommen entfernt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird der grösste Theil des Bleisalzes in weissen, oder braungelblich gefärbten Nadeln herauskrystallisiren. Durch weiteres Verdampfen erhält man noch etwas unreineres Salz. Es wird wie oben durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelsäure zersetzt, und liefert dann eine reine, krystallisirte Säure.

Die so erhaltene Flechtensäure besitzt folgende Eigenschaften:

Sie krystallisirt in weissen, blumenkohlartigen Verästelungen, deren Form nicht leicht zu bestimmen ist; sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich, so wie auch in Alkohol und Aether. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt aber stark sauer. Auf dem Platinbleche für sich erhitzt, verflüchtigt sie sich vollständig. Bei schneller Glühhitze verbrennt sie vollkommen. Wird die Flechtensäure mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke gekocht, so erleidet sie keine

Veränderung, sondern sie krystallisirt nur schöner aus der erhaltenen Salpetersäure, so dass man leicht eine gefärbte Flechtensäure durch diese Behandlung blendend weiss erhalten kann. Mit Basen verbindet sie sich zu Salzen, wovon das neutrale Barytsalz in regelmässigen vierseitigen Säulen krystallisirt; auch das Kalk- und Ammoniaksalz krystallisirt leicht, so wie das beschriebene Bleisalz. Wird eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von flechtensaurem Ammoniak versetzt, so erhält man einen feinen, vollkommen weissen Niederschlag von unlöslichem flechtensaurem Silberoxyd.

Vergleicht man nun sowohl die physischen als chemischen Eigenschaften dieser Säure mit denen der von Pelouze beschriebenen Paramalëinsäure und der von Winkler dargestellten Fumarsäure, so leitet uns schon ihre auffallende Uebereinstimmung auf die Wahrscheinlichkeit einer Identität dieser Säuren, welche letztere übrigens noch durch die folgenden Analysen nachgewiesen und ausser Zweifel gesetzt ist.

Das Atomengewicht der Säure wurde vorerst durch die Verbrennung des Silbersalzes bestimmt. Auch hier fand sich, in Uebereinstimmung mit diesem Salze der andern Säuren, dass, wenn dasselbe für sich erhitzt wird, die Zersetzung plötzlich mit einer Art von Verpuffung erfolgt, wodurch kein genaues Resultat erlangt werden kann. Man vermeidet dieses Umherschleudern, wenn man das zum Versuche bestimmte Salz mit einigen Tropfen sehr concentrirter Salmiaklösung befeuchtet, sodann im Wasserbade eintrocknet und gelinde steigend, bis zur Verbrennung erhitzt, und hierauf bis zur vollständigen Reduction des Silbers glüht. Auffallend ist es hier, dass bei dem Erwärmen von Chlorammonium mit Silbersalz kein Chlorsilber nach dem Glühen zurückbleibt, sondern sämmtlicher Rückstand von Salpetersäure vollkommen aufgelöst wird. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das eben gebildet werdende Chlormetall von dem Wasserstoffe der verbrennenden Säure reducirt wird. Es ist demnach nicht nöthig, das Silber in Chlorsilber zu verwandeln.

1) 0,780 Gr. Silbersalz lieferten 0,508 Silber, welches gleich ist 0,546 Silberoxyd; diess entspricht für 100 Theile:

70,000 Silberoxyd
30,000 Säure.

2) 0,701 Silbersalz gaben 0,451 Silber; gleich 0,490 Silberoxyd; diess entspricht für 100 Theile:

70,470 Silberoxyd
29,530 Säure.

Nach dem Resultate der ersten Verbrennung wurde nun das Atomengewicht der Flechtensäure berechnet und gefunden gleich: 622,100, welches mit dem Atomengewichte der Paramalëinsäure, berechnet aus der Formel $C_4 H_2 O_3 = 618{,}227$ sehr nahe übereinstimmt.

Eben so sehr nähern sich diesen Ergebnissen die Zahlen, welche Demarçay bei dem Verbrennen von fumarsaurem Silberoxyd erhielt. Nach ihm gaben *) 1,007 Silbersalz: 0,860 Chlorsilber, welches für 100 Theile giebt:

69,095 Ag O
30,905 Säure.

Zur weiteren Bestimmung des Atomengewichtes der Flechtensäure, wurde in einem Platintiegel krystallisirtes, lufttrocknes Barytsalz verbrannt.

0,376 flechtensaurer Baryt lieferten 0,276 kohlensauren Baryt, welche 0,214 Baryterde entsprechen; wonach 100 Theile des Salzes bestehen aus:

56,914 Baryterde
43,086 Säure.

Berechnet man hieraus das Atomengewicht, so erhält man die Zahl 724; zieht man hiervon ab
112, gleich 1 Atom Wasser,
so bleibt 612, welche Zahl dem berechneten Atomengewicht der Paramalëinsäure gleich 618 sich hinlänglich nähert, um zu der Annahme berechtigen zu können, dass in dem Barytsalz die Säure ebenso wie bei dem Krystallisiren mit 1 Atom Wasser verbunden ist, und dass demnach in dem Barytsalz die Säure das nämliche Atomengewicht besitzt, wie die wasserfreie Aepfelsäure.

Ein anderer Theil des flechtensauren Silbersalzes wurde in dem Liebig'schen Apparate verbrannt, und ergab folgendes Resultat:

0,957 Silbersalz gaben 0,518 Kohlensäure und 0,058 Wasser, oder in 100 Theilen:

*) Annal. der Pharm. Bd. XII. Heft 1. S. 19.

I.

14,323 Kohlenstoff
0,643 Wasserstoff
15,034 Sauerstoff
70,000 Silberoxyd
100,000.

Vergleicht man hiermit die beigefügte Zusammensetzung des paramalëinsauren und fumarsauren Silberoxyds, so wird eine grosse Uebereinstimmung leicht in die Augen fallen.

II.

Paramalëinsaures Silberoxyd nach der Formel: $C_4 H_2 O_3 + Ag O$, besteht aus:

14,771 Kohlenstoff
0,602 Wasserstoff
14,978 Sauerstoff
70,132 Silberoxyd
100,000.

III.

Fumarsaures Silberoxyd nach der Analyse von Demarçay besteht aus:

14,529 Kohlenstoff
0,684 Wasserstoff
15,692 Sauerstoff
69,095 Silberoxyd
100,000.

Ein noch genaueres Resultat gab jedoch die Analyse der krystallisirten reinen Flechtensäure, welche auf gleiche Weise verbrannt wurde.

0,368 Flechtensäure gaben 0,557 Kohlensäure und 0,114 Wasser, also für 100 Theile:

41,852 Kohlenstoff
3,438 Wasserstoff
54,710 Sauerstoff
100,000.

Die Paramalëinsäure besteht in 100 Theilen berechnet aus:

41,84 Kohlenstoff
3,41 Wasserstoff
54,75 Sauerstoff
100,00.

Die Fumarsäure nach der Analyse von Demarçay aus:

41,029 Kohlenstoff
3,565 Wasserstoff
55,406 Sauerstoff
100,000.

Aus diesen Thatsachen ersieht man nun leicht, dass es nicht das Verdienst dieser Arbeit ist, den Reichthum an vorhandenen organischen Säuren vergrössert zu haben, sondern im Gegentheil, bildet jetzt die Flechtensäure mit zwei andern Säuren eine Gruppe, welche wahrscheinlich noch einer Vergrösserung fähig ist, so dass diese Säure im Pflanzenreich leicht eben so verbreitet angetroffen werden dürfte, als die Aepfelsäure und Kleesäure. Ich werde suchen, derselben noch an andern Orten zu begegnen, und wenn einmal diese Gruppe noch mehr erweitert sein wird, so dürfte es passend sein, dieselbe unter einem allgemeinen Namen zu begreifen. Bis dahin aber ist es gleichgültig, welchen Namens man sich bedient, denn unter Paramalëinsäure sowohl, als unter Flechtensäure und Fumarsäure wird man immerhin eine Säure verstehen, welche aus C_4 H_2 O_3 besteht, und krystallisirend noch H_2 O aufnimmt, so dass sie alsdann mit der wasserfreien Aepfelsäure einerlei Zusammensetzung hat.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Donium, ein neuer Grundstoff, im Davidsonit entdeckt,*

von

THOMAS RICHARDSON.

(Aus einer Mittheilung desselben an den Professor Schweigger-Seidel.)

Dieser neue Grundstoff scheint den Metallen zugezählt werden zu müssen. Obwohl noch sehr unvollständig studirt, kann dessen Eigenthümlichkeit doch, den nachstehenden Versuchen zu Folge, kaum mehr in Zweifel gezogen werden, so ausgezeichnet ist sein Verhalten. Der Entdecker erwartet um so mehr, dass ein anderer tüchtigerer Chemiker binnen Kurzem die Geschichte dieses interessanten Körpers vervollständigen werde, da er selbst behindert sei an der Fortsetzung seiner Versuche. Diese sind bereits öffentlich mitgetheilt in Dr. Thomson's Records of General Science Vol. III. p. 426 u. f.

Der von dem Entdecker auf den Rath Thomson's vorgeschlagene Name *Donium* ist von *Aberdonia* abgeleitet, dem lateinischen Namen von *Aberdeen*, in dessen Nachbarschaft das von dem Dr. Davidson in einem dortigen Granitbruch entdeckte, und nach dem Entdecker benannte Mineral vorkommt, welches den neuen Grundstoff zuerst und zwar in ziemlich reichlicher Menge geliefert hat, ja, mit Ausnahme geringer Spuren von Magnesia, und vielleicht etwas Wasser, lediglich aus Kieselerde in Verbindung mit einem basischen Oxyde desselben zu bestehen scheint.

Dieses Oxyd ist bei einer früheren, auf Davidson's Veranlassung von einem Zöglinge Thomson's angestellten Ana-

lyse jenes Minerals, mit *Thonerde* verwechselt worden. (Thomson's *Mineralogy* I. 247.)

Das äusserst unwahrscheinliche Ergebniss dieser Analyse:

Kieselerde	66,59 =	$2\frac{1}{3}$ Atome
Thonerde	32,12 =	1 "
Wasser	1,30	

bewog den Dr. Davidson, Herrn Richardson um eine Wiederholung derselben zu ersuchen.

Zu diesem Behufe wurde das feinpulverisirte Mineral mit seinem doppelten Gewichte kohlensauren Natrons geschmolzen, und die Kieselerde in gewöhnlicher Weise durch Salzsäure geschieden. 30 Grän lieferten so 13,49 = 67,45 p. C. trockener (dried) Kieselerde. Die saure Flüssigkeit, erst mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, und dann mit kaustischem Ammoniak übersetzt, lieferte einen weissen Niederschlag; ein gleichgefärbter, sehr copiöser, bildete sich erst beim Verdampfen, nach Maassgabe der Verflüchtigung des freien Ammoniaks. Ersterer wurde auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, letzterer in Salzsäure gelöst.

Die salzsaure Lösung wurde durch oxalsaures Ammoniak nicht gefällt; sie wurde zur Trockne verdampft, geglüht, der Rückstand wieder in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Natron durch Kochen zersetzt. Der anfangs weisse flockige Niederschlag nahm während der Siedhitze eine braune Farbe an. Dieselbe Farbe hatte auch der erstere, durch das kaustische Ammoniak erhaltene Niederschlag, beim Waschen allmählig angenommen. In verdünnter Salzsäure gelöst, und dann mit einem Ueberschusse von kaustischem Natron gekocht, hinterblieb von dem anfänglich entstandenen weissen Niederschlage lediglich eine kleine Menge einer flockigen, dunkelbraunen Substanz, die anfänglich als Eisenoxyd betrachtet und durch ein Filter getrennt wurde. Bei wiederholter Auflösung derselben in Salzsäure, lieferte kaustisches Natron indess wiederum einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollkommen löste. Die Lösungen jener weissen Niederschläge in kaustischem Natron lieferten nach ihrer Neutralisation mit Salzsäure, mit kohlensaurem Natron, ebenfalls weisse, beim Auswaschen sich bräunende Niederschläge.

Diese Bräunung, und insbesondere die auffallende Löslichkeit der weissen Niederschläge in kaustischem Ammoniak, zeigten deutlich genug, dass man es hier nicht mit Thonerde und Eisenoxyd zu thun habe; die nachfolgenden Reactionen deuteten vielmehr auf einen ganz eigenthümlichen Körper hin, und lehrten zugleich, im Schwefelammonium das geeigneteste Scheidungsmittel desselben kennen.

Ein Theil der in Salzsäure gelösten braunen Substanz wurde nämlich durch Verdampfung möglichst neutral gemacht, dann

1) nach leichter Ansäuerung mit *Schwefelwasserstoffgas* geschwängert, welches einen lichtbraunen Niederschlag bewirkte,

2) Auf Hinzufügung von überschüssigem Ammoniak wurde dieser Niederschlag viel dichter, und nahm eine dunkelgrüne Farbe an.

Kaustisches und kohlensaures Ammoniak, gleichwie kaustisches Natron, lieferten übrigens auch hier, eben so wie mit den vorigen Lösungen, weisse, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Niederschläge.

Die Analyse wurde demnach mit 100 Gran des Minerals wiederholt, aus der mit 300 Gran kohlensaurem Natron erhaltenen geschmolzenen Masse, durch Salzsäure die Kieselerde wie gewöhnlich getrennt, hierauf Schwefelammonium zu der Lösung gefügt, und der sehr voluminöse dunkelgrüne Niederschlag auf einem Filter ausgewaschen. Aus der rückständigen Flüssigkeit schlug oxalsaures Ammoniak keine Spur von Kalk nieder; nur eine sehr geringe Quantität von Magnesia wurde noch auf gewöhnlichem Wege daraus erhalten.

Der grüne Schwefelniederschlag wurde in Salpetersalzsäure gelöst, und zunächst mit kaustischem Ammoniak digerirt. Als der nach und nach immer mehr eine röthliche Farbe annehmende Niederschlag, nach wiederholter mehrtägiger Digestion in einem wohlverschlossenen Gefässe, mit mehrmals erneuerter Ammoniakflüssigkeit, sich nicht weiter zu lösen schien, wurde der ungefähr die Hälfte des Ganzen betragende Rückstand wiederum in Salzsäure gelöst, und mit überschüssigem kaustischem Natron gekocht. Der anfangs entstandene weisse Niederschlag wurde hierbei theilweise wieder aufgelöst; ein anderer Theil blieb mit brauner Farbe zurück und wurde durch ein Filter getrennt. In beiden Fällen stand die Löslichkeit der Niederschläge in den kausti-

schen Alkalien in umgekehrtem Verhältnisse zu dem Fortschreiten ihrer Bräunung. Die Lösungen waren jederzeit farblos.

Diese drei Portionen, von denen, wie eben bemerkt

A) im kaustischen Ammoniak und

B) im kaustischen Natron gelöst worden,

C) endlich mit brauner Farbe zurückgeblieben war, erschienen im Verlaufe der ferneren Untersuchung wesentlich übereinstimmend, und der Farbenwechsel, mit der damit verbundenen Veränderung der Löslichkeit dieser Niederschläge in den kaustischen Alkalien lediglich von Bildung verschiedener Oxydationsstufen des neuen Grundstoffs abhängig.

A) wurde nämlich eingetrocknet und in einem Platinschälchen geglüht. Das rückständige, sehr lichtweisse Pulver erlitt:

I. Vor dem Löthrohre:

Für sich keine Veränderung.

Mit Soda gab es in der äussern Flamme eine grüne, und in der innern eine Perle von Nelkenfarbe.

Mit Borax eine durchsichtige farblose und mit Phosphorsalz ebenfalls eine durchsichtige, und in der Hitze gelbe, nach dem Erkalten aber farblose Perle.

Mit Salpeter bildete es in der äussern Flamme eine blaue Masse, die in der innern keine Veränderung erlitt.

Mit salpetersaurem Kobalt Purpurfarbe, anfänglich sehr tief gefärbt.

II. In Salpeter- und in Salzsäure löste es sich, in Schwefelsäure nur schwierig.

III. Die salzsaure Lösung lieferte, im concentrirten Zustande ruhig bei Seite gestellt, sehr kleine Krystalle, vierseitige Prismen, wie es schien, und zur Trockne verdampft einen an der Luft deliquescirenden Rand, von süsslich adstringirendem Geschmack und glänzend gelber Farbe.

IV. Dieselbe Lösung, schwach angesäuert, gab mit

1) *kaustischem Ammoniak:* einen weissen, flockigen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag,

2) *kaustischem Natron:* desgleichen,

3) *kohlensaurem Ammoniak:* ebenfalls,

4) *kohlensaurem Natron:* desgleichen, jedoch unlöslich im Ueberschusse des Fällungsmittels,

5) *Schwefelammonium:* einen grünen flockigen,

6) *Oxalsaurem Ammoniak:* keinen,
7) *Phosphorsaurem Ammoniak:* weissen käsigen,
8) *Arsensaurem Ammoniak:* weissen flockigen,
9) *Schwefelsaurem Natron:* keinen,
10) *Chromsaurem Kali:* copiösen gelben,
11) *Weinsaurem Kali:* geringen weissen,
12) *Galläpfelaufguss:* keinen Niederschlag.

B) Wurde mit kohlensaurem Kali versetzt, dann mit Schwefelsäure schwach übersetzt und zur Krystallisation verdampft. Zwischen den deutlichen Glaubersalzkrystallen bildeten sich kleine, theils vollkommene, theils an allen Ecken abgestumpfte Oktaëder, welche leicht im Wasser sich lösten, und, nach Verwitterung des Glaubersalzes in trockener warmer Luft, ohne Mühe ausgelesen werden konnten, indem sie keine Neigung zur Efflorescenz zeigten. Diese Krystalle schienen aus dem mehrerwähnten weissen Oxyde des Grundstoffs, Kali, Schwefelsäure und Wasser zu bestehen; denn ausser den bekannten Reactionen, welche die letzteren drei Bestandtheile bekundeten, ist noch zu erwähnen: dass deren Lösung mit Ammoniak einen weissen, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels augenblicklich wieder zu lösenden Niederschlag lieferten. Uebrigens zeichneten sich auch diese Krystalle durch einen süssen adstringirenden Geschmack aus. Sie schmolzen in ihrem Krystallwasser, und schwollen sodann auf, indem sie weiss und undurchsichtig wurden.

C) Wurde in Salzsäure gelöst; die Lösung gab mit kaustischem Ammoniak einen weissen, in einem Ueberschusse dieses letztern leicht löslichen Niederschlag. Dieser nahm beim vorsichtigen Eintrocknen im Sandbad eine lederbraune Farbe an, welche beim Glühen noch etwas intensiver zu werden schien. Die trockene Substanz efflorescirte wohl mit verdünnter Salzsäure, aber löste sich nicht, nahm jedoch eine weisse Farbe an. Nach dem Glühen zeigte sie ein specifisches Gewicht von 4,309.

Um möglicherweise die Charaktere des reinen Metalls, und die Mischungsverhältnisse jener beiden Oxydationsstufen kennen zu lernen, wurde

A. ein Strom von Wasserstoffgas über, in einer grünen Glasröhre zu starkem Rothglühen erhitztes weisses Oxyd geleitet, wobei unter Wasserentwickelung ein schieferblaues Pulver erhalten wurde, me-

tallisches *Donium* oder *Don* in feinster Zertheilung, wie Richardson vermuthet. Der Gewichtsverlust betrug 16,34 p. C.

B. Das braune Oxyd verhielt sich ganz eben so, erlitt aber nur einen Verlust von 5,11 p. C.

Diesen Versuchen (zu deren quantitativer Schärfe Herr Richardson indess selbst kein grosses Vertrauen hegt) gemäss würden demnach bestehen:

das *braune Donoxyd* aus 94,89 Don + 5,11 Oxygen und
das *weisse* - - 83,66 - + 16,34 -

Das reducirte *Don* zeigte folgende Eigenschaften:

1) Beim Druck in einem Agatmörser nahm das schieferblaue Pulver einen metallähnlichen Glanz an.

2) Beim Rothglühen verglimmte es, wie Zunder, und wurde weiss.

3) Mit verdünnter Säure effervescirte es und verwandelte sich dabei in ein weisses Pulver.

4) In einem Kohlentiegel angemessen verschlossen, unter einer Esse ½ Stunde lang stark erhitzt, blieb es unverändert.

---

2) *Mineralogische Notizen*,

von

Fr. v. Kobell.

1) *Tellurwismuth.*

Zu San Jozé in Brasilien findet sich Tellurwismuth in einem körnigen Kalkstein eingewachsen, in Begleitung von Glimmer, Schwefelkies und Magnetkies.

Vor dem Löthrohre schmilzt es sehr leicht, brennt mit bläulicher Flamme, riecht etwas nach Selen, entwickelt dann einen weissen Tellurrauch, und beschlägt in der Nähe der Probe die Kohle gelb von Wismuthoxyd, etwas entfernt weiss von Telluroxyd. Der weisse Beschlag färbt die Reductionsflamme blau.

In einer offenen Glasröhre entwickelt es denselben Rauch, beschlägt die Röhre weiss und bräunlich, und beim Daraufblasen schmilzt der Beschlag zu farblosen Tropfen. Das Korn umgiebt sich mit geschmolzenem Oxyd, welches in der Wärme braun ist, beim Erkalten zum Theil eine gelbe Farbe annimmt. Wird der nicht mehr rauchende Regulus in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung fast bis zur Trockne abgedampft, so ent-

steht bei Zusatz von Wasser ein Präcipitat, welches sich in Schwefelsäure wieder vollkommen auflöst.

In seinen physischen Eigenschaften, Farbe, Glanz und Spaltbarkeit kommt es ganz mit dem Tetradymit von Schemnitz überein.

2) Jamesonit.

Ebenfalls in Brasilien zu Catta Branca findet sich in einem Quarzgange eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelblei, welche Jamesonit ist, oder ihm wenigstens sehr nahe steht.

Das Mineral kommt in derben, theils strahlig, theils körnig krystallinischen Massen vor.

Es zeigt einen sehr deutlichen Blätterdurchgang, die Farbe ist dunkel stahlgrau.

Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Zinkenit, Jamesonit und ähnliche. Von Kalilauge wird sehr viel Schwefelantimon aufgelöst. Es enthält Spuren von Eisen und Kupfer.

Kommt mit Quarz und kleinen Würfeln von Eisenkies vor.

Ich verdanke diese beiden interessanten Mineralien der gütigen Mittheilung des Herrn Hocheder, Directors der Goldbergwerke zu Gongasoca in Brasilien.

3) Nickelwismuthglanz.

Ich habe das spec. Gewicht dieses Minerals auf die Weise bestimmt, dass ich eine bestimmte Menge des mit Quarz gemengten Pulvers wog, dann das Erz mit Salpetersäure extrahirte, das Gewicht des Quarzes bestimmte und aus dem bekannten Gewichtsverlust desselben im Wasser, den Gewichtsverlust des reinen Erzes kennen lernte.

Das spec. Gewicht ergab sich = 5,14.

4) Fällung von Wismuthoxyd durch kohlensauren Kalk.

Die Zusammensetzung des Wismuthoxyds scheint nach der ältern Ansicht richtiger bestimmt, als nach der neuern. Wenn man nämlich eine salpetersaure Wismuthoxydauflösung, welche mit Wasser ohne Trübung verdünnt werden kann, mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Kalk versetzt, so wird ohne Beihülfe der Wärme, alles Wismuthoxyd so vollkommen gefällt, dass hydrothionsaures Ammoniak im Filtrat keine Spur mehr anzeigt. Dieser Niederschlag ist kein basisches Salz, und

verräth nur Spuren von Salpetersäure, und so kann man der Analogie nach folgern, dass das Wismuthoxyd, wie die meisten andern fällbaren Oxyde, aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff, das Superoxyd dahe- aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt sei. Die Eigenschaft des Wismuthoxyds, durch kohlensauren Kalk gefällt zu werden, schien ein gutes Mittel abzugeben, dasselbe genau vom Bleioxyd zu scheiden, ich habe aber gefunden, dass kleine Mengen von Bleioxyd bei viel Wismuthoxyd mit niederfallen, mag man kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt zum Präcipitiren anwenden.

---

3) *Darstellung einer sehr guten Pulverkohle aus faulem Holze,*

von

Moritz Meyer.

Die Erfahrung der besseren Pulverfabriken Englands zeigt, dass das zur Kohle bestimmte Holz eine bei weitem entzündlichere und mehr zerreibliche Kohle gebe, wenn es lange Zeit der Atmosphäre ausgesetzt bleibe. Das englische Kohlenholz, welches auf diese Weise bis zu 12 Jahr vor dem Verbrauch aufgestapelt bleibt, ist morsch, faserig, und verhält sich ganz wie ausgelaugte, stark angefaulte Holzfaser. Sowohl das Entfernen der Säfte, als das Auflockern der Faser durch Fäulniss, scheint hier günstig zu wirken.

Diese Methode sich ein vorzüglich gutes Kohlenholz zu verschaffen ist kostbar, indem sie Capital und grosse Räume fordert, und bedarf einer 10- bis 12jährigen Einleitung zu einem fortdauernden Betriebe; es schien daher nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob nicht *auf dem Stamme gefaultes Holz*, was in den meisten Gegenden leicht und zu jeder Zeit zu verschaffen ist, ebenfalls eine gute Pulverkohle gäbe. Ich stellte daher mehrfache Versuche mit Stücken gefaulter Stämme von Pappeln, Weiden und Rothbuchen an, und erhielt in ganz dem bisherigen Verkohlungsprocess analoger Methode vortreffliche Kohlen, die sich mit geringer Kraft zwischen den Fingern zum weichsten Pulver zerreiben liessen, überaus entzündlich waren, und sich in jeder Beziehung wie die beste braune Kohle aus Zweigen zeigten. Die Kohle der Rothbuche stand, wie es schien,

der der beiden oben genannten weicheren Hölzer um etwas nach, doch wäre auch sie sehr gut anwendbar. Als ich stark vom Wurme angegangene Hölzer versuchte, ergab sich das Wurmmehl als ein weniger gutes Kohlenmaterial als die Faser, die Kohle des Mehls behielt nämlich die kugelige Gestalt, war hart und schwer zu zerreiben. Wollte man daher wurmstichiges Holz anwenden, so müsste das Wurmmehl durch starkes Schlagen und Sieben möglichst entfernt werden.

Ich glaube daher den Pulverfabricanten einen Versuch mit Kohle auf dem Stamme verfaulter Hölzer in grösserem Maassstabe zur Darstellung von Jagdpulver empfehlen zu können.

Allgemeine Chemie.

I.

Betrachtungen über die elektro-chemische Theorie,

von

Paul Einbrodt

in Moscau.

(Annales de chimie et de physique T. LXI. p. 402.)

Vielleicht entsprach niemals eine Theorie besser den Bedürfnissen der Wissenschaft, wie die durch Berzelius aufgestellte elektro-chemische. Es ereignet sich stets, dass die Wahrheit den Geist betroffen macht, so auch die Theorie von Berzelius, welche fast einstimmig angenommen worden ist, ungeachtet der philosophischen Bescheidenheit ihres ausgezeichneten Schöpfers, welcher sie nur unter der Form einer einfachen möglichen Hypothese uns darbieten wollte. Es ist zwar wahr, dass der Vortrag von Berzelius selbst Widersprüche darbietet, von denen der eine ihm selbst nicht entgehen konnte, Widersprüche so wesentlicher Art, dass sie hinreichen, die ganze Lehre umzustürzen. Glücklicher Weise fand man bei der gründlichen Untersuchung dieser Lehre einen Gesichtspunct, von welchem aus sich diese Widersprüche nur als scheinbare zeigten.

Vergeblich habe ich in den verschiedenen veröffentlichten Schriften nach einer Auflösung dieser Schwierigkeiten, welche sich selbst Berzelius darboten, gesucht, ich werde es daher versuchen, sie in dieser Abhandlung vor Augen zu

legen. Die Arbeit selbst bietet in Hinsicht auf einen andern Fehler der elektro-chemischen Theorie, welche ich als der Erste aufhellen will, sehr grosse Schwierigkeiten dar, weil sie gegen die allgemein angenommenen Ideen, die das Gepräge grosser Wahrscheinlichkeit tragen, kämpfen soll, wie wir in der Folge sehen werden.

Es sind diess die Ansichten über den Ursprung des Feuers, wodurch Berzelius zu dem Schlusse kam, dass die chemische Verwandtschaft die Kraft sei, durch welche die Molecüle der verschiedenen Materien unter sich eine elektrische Polarität hervorrufen. Nachdem er siegreich die alten Theorien der Verbrennung zurückgeschlagen hatte, schuf er eine neue. Nachdem er die Identität der Wirkung des Feuers und des elektrischen Funkens erkannt hatte, stand er nicht an zu erklären, dass die beiden Erscheinungen denselben Grund hätten. Er erwähnt der Entdeckungen von Volta und Davy, um zu zeigen, dass die Elektricität zur Erzeugung des Feuers nöthig sei, mit andern Worten, fortdauernde elektrische Entladungen, vielleicht hervorgerufen durch die Berührung der Körper; er stand nicht an daraus zu bestimmen pag. 73, dass in allen Verbindungen eine Sättigung der entgegengesetzten Elektricitäten Statt finde und dass diese auf dieselbe Weise das Feuer erzeuge, wie es bei der Entladung der Leydener Flasche, beim elektrischen Funken und beim Blitze erzeugt werde, ohne dass bei diesen letztern Erscheinungen eine chemische Verbindung Statt finde.

So glänzend diese Schlüsse waren, so waren sie weit entfernt, ihn geblendet zu haben, wie diess auch bei einem Schriftsteller, wie Berzelius ist, natürlich war, und er griff dieselben selbst durch folgenden Einwurf (pag. 73) an: Nachdem die Körper sich durch eine elektro-chemische Entladung verbunden und die Erscheinung des Feuers erzeugt haben, verharren sie in dieser Verbindung mit einer Kraft, welche grösser ist, wie alle die Kräfte, welche eine mechanische Trennung hervorrufen können. Die gewöhnlichen elektrischen Erscheinungen erklären sehr gut die Einwirkung der Körper in grösserem oder geringerem Abstande auf einander, ihre Anziehung vor der Vereinigung und das Feuer, welches diese Vereinigung erzeugt, aber sie erklären uns nicht die Ursache

der dauernden Vereinigung der Körper mit einer so grossen Kraft, nachdem doch der Zustand des elektrischen Gegensatzes aufgehoben ist.

Hier also der erste Widerspruch, von dem ich sprach, vorgetragen von dem Schöpfer der Theorie selbst; er konnte aber nicht der einzige sein, dem dieser Uebelstand auffiel.

Cessante causa cessat effectus, ist ein Sprichwort, welches so wahr, wie es alt ist; mithin muss die innige Adhäsion der fremdartigen Molecüle, welche die chemische Vereinigung bewirkt, wenn sie von einer polaren Elektricität abhängt, auch aufhören, sobald als die entgegengesetze elektrische Spannung stark genug geworden ist, und es muss eine Sättigung durch Entladung eintreten.

Da wir nun gerade das Gegentheil beobachten und diese Vereinigung darin sehr innig wird, so wiederhole ich, dass wir so lange in die Theorie Misstrauen setzen werden, bis es ihr gelingt, die Verbrennung uns als ein Ereigniss, hervorgerufen durch die chemische Kraft, aber unvermögend dieselbe aufzuheben, darstellt. Gehen wir noch weiter und sagen, dass, weil die Elemente aller chemischen Verbindungen die physischen Eigenschaften ihrer Molecüle bewahren, und folglich den Kräften unterworfen bleiben, welche fortwährend sie zu trennen streben, so muss die chemische Kraft, welche sich denselben entgegenstellt, ebenfalls eine dauernde Kraft sein; diess berechtigt uns zu erklären, dass die elektro-chemische Theorie falsch sei, um so mehr, da sie sich vergeblich bemüht hat zu zeigen, dass eine Polarität nicht allein bleiben kann, sondern zwischen den elementaren Molecülen einer chemischen Verbindung nach der Verbrennung verharren muss.

Um diesen wichtigen Umstand ausser Zweifel zu setzen, wollen wir untersuchen, ob die Art, wie sich die Elektricität zeigt, nicht immer dieselbe sei, und ob dieselben Regeln, denen wir sie bei ihrer Vertheilung über ganze Körper unterworfen wissen, nicht bei der Vertheilung über die Oberfläche der Molecüle anwendbar sind. Wollen wir uns nun wieder zu Berzelius wenden: Wir wissen, sagt er pag. 84, dass ein Körper nicht elektrisch wird, ohne dass die beiden Elektricitäten sich zeigen, sei es nun entweder in verschiedenen Theilen des Körpers, oder in dem Kreise seiner Wirksamkeit.

Wenn die Elektricitäten sich in einem Körper getrennt zeigen, so finden sie sich stets an den beiden entgegengesetzten Puncten des Körpers angehäuft, und ihr elektrischer Zustand hat dieselbe Polarität wie ein magnetischer Körper; nach dem jetzigen Standpuncte unserer Kenntnisse können wir die freie Elektricität nur als die Folge einer ähnlichen Polarität betrachten. Der Turmalin bietet das beste Beispiel dieser polaren Elektricität dar.

Hiernach betrachten wir jedes Molecül in einer Verbindung als einen kleinen Magnet, in dem die natürlichen Elektricitäten durch die Nachbarschaft der Molecüle von verschiedenen Eigenschaften getrennt sind. Diese Molecüle haben ihre verschiedenen Pole gegen einander gerichtet und hängen so unter einander zusammen, wie ein Stückchen Papier an einer geriebenen Harzstange.

In jedem der Molecüle befindet sich an dem Puncte, mit dem er das nächste fremde Molecül berührt, ein bestimmter elektrischer Pol. Die andere Hälfte der Elektricität, welche ihre natürliche Ergänzung gehabt hatte, wird nun wahrscheinlich weniger auf einen Punct, als vielmehr über die ganze Oberfläche des Molecüls verbreitet sein, weil derselben eben eine bestimmende Kraft fehlt. Unterscheiden wir diese beiden Elektricitäten und nennen die erstere die combinirende; sie wird für die Körper, welche im elektrischen Strome sich zum negativen Pole begeben, die positive Elektricität sein und umgekehrt; die zweite Elektricität wollen wir einfach die freie nennen. Die combinirende Elektricität hat durch die Art ihres Entstehens einige neue Eigenschaften angenommen, da wir das Licht und die Wärme nach verschiedenen Behandlungsweisen sich modifiziren sehen; es scheint, dass die combinative Elektricität in ihrem Verhältnisse zur Materie nicht mehr den bekannten Gesetzen folgt. Anderntheils muss die ergänzende Elektricität, die nämlich, welche durch die chemische Einwirkung frei geworden ist, den Gesetzen unterworfen sein, weil sie sich unter den gewöhnlichen Bedingungen befindet.

Ist man von der Ansicht durchdrungen, dass die chemische Kraft nur eine molecülare Kraft sei, so wird man einsehen, dass die freien Elektricitäten im Augenblicke ihrer

Entwickelung die Sphäre der Atome verlassen und sich an die Oberfläche der Körper begeben. Aber die chemische Kraft, weit kräftiger durch die *Dauer* oder unter Mitwirkung der Wärme geworden, wird in jedem zusammengesetzten Atome entwickelt werden, d. h. in jedem Paare sich fremdartiger Atome, die freie Elektricität aber, je nach dem isolatorischen Vermögen dieser Molecüle, in sehr grosser Menge. Diese freien Elektricitäten nun können sich aus der Materie entwickeln, um sich unter einander in derselben zu neutralisiren. Nehmen wir an, dass ähnliche hinter einander folgende Entladungen der freien Elektricitäten, *und nur diese allein*, die Feuererscheinung hervorrufen, dann die Einwirkung der combinativen Elektricitäten, die von allen Fesseln befreit sind, so wird diese sehr stark sein; diess erklärt die dauernde Vereinigung der Körper nach der Verbrennung.

Aber warum geht die combinative Elektricität der Elemente, trotz des concentrirten Zustandes, nicht fort, um sich, wie die freie Elektricität auf der Aussenseite der Materie zu neutralisiren? Ich glaube, man muss hier ihre grosse Anziehungskraft zur Materie in Betracht ziehen und das neue Verhältniss, in welches sie durch ihre Bildung getreten ist, und beschränke mich nur hier die coërcitive Kraft der Materie für die combinative Elektricität anzuführen, wie Berzelius pag. 86 diese Unipolarität in einem anderen Sinne, als Ursache der chemischen Kraft, zuzulassen für nöthig fand.

Noch mehr, Berzelius erklärt die Unipolarität für ungenügend zur Erläuterung aller Thatsachen (pag. 86), aber diese Idee eben ist es, welche von der meinigen wesentlich verschieden ist. Ihm zu Folge haben alle Körper eine chemische Verwandtschaft zu einander, selbst bevor sie irgend eine Unipolarität ausgeübt haben, aber nur stets dieselbe und alle Stoffe können desshalb in 2 Classen getheilt werden, von denen die eine die unipolaren elektro-negativen, die andere die elektro-positiven unipolaren umfasst. Die Unipolarität ist beinahe gleichbedeutend, so viel ich nur in die Ansichten von Berzelius eingehen konnte, mit der ursprünglichen, primitiven Spannung.

Der Sinn, den ich diesem Ausdrucke gegeben habe, nähert sich am meisten der Bezeichnung desselben Gegenstandes, die

Ermann angewandt hat, er lässt nicht das frühere und von chemischer Thätigkeit unabhängige Bestehen zu, weil die Polarität der Materie nicht dieselbe, im Verhältniss zu einer andern gegebene, ist und sich im entgegengesetzten Verhältnisse mit einer dritten verändern kann. Wenn man so beobachtet, so hat die Thatsache, dass der Sauerstoff als der am meisten negative Körper und der Schwefel, als ein anderer Körper von negativer Unipolarität in dem Sinne von Berzelius, sich auf innigere Weise verbinden, als Sauerstoff und Kupfer, welches letztere doch elektro-positiv ist, nichts Besonderes und Ueberraschendes mehr. Nach der alten Theorie schien diese Thatsache unerklärlich. Berzelius spricht mit seiner bewundernswürdigen Unparteilichkeit von dieser scheinbaren Anomalie pag. 86, und versucht durch ein freies Raisonnement diese Schwierigkeit zu erklären, allein die Worte, deren er sich in diesem Satze bediente und eine andere Annahme, pag. 96, lassen mich glauben, dass sie ihm selbst nicht überzeugend geschienen haben.

Man ist durch diese Betrachtungen gezwungen, die chemische Verwandtschaft zu erklären, *als die Eigenthümlichkeit der Atome eines Körpers, die mit den Atomen eines vom erstern verschiedenen Körpers in Berührung gebracht, ihre natürlichen Elektricitäten gegenseitig trennen und für die einen eine grössere bestimmende und coërcitive Kraft, als für die andere annehmen.*

Hier erhebt sich nun die Frage, ob die durch die chemische Einwirkung entwickelte Menge der combinativen Elektricität, stets dem coërcitiven Vermögen der polarisirten Materie gleich sei. Im Allgemeinen scheint die Antwort bejahend sein zu müssen, aber man ist versucht für die Fälle Ausnahmen zuzulassen, wo die zusammengesetzten Körper sich mit Feuer und Knall in ihre Elemente zersetzen. Es scheint, dass im Chlor- und Jodstickstoff, im Chloroxydgase u. s. w. die elektrische Spannung grösser ist, als die coërcitive Kraft der Molecüle und dass sehr bald irgend eine Ursache die combinative Elektricität bestimme, die Materie zu verlassen, in Menge zu entweichen und die Materie ohne irgend eine Polarität zu lassen. Uebrigens ist die Thatsache, dass die Körper, welche bei der Zersetzung Feuer erzeugen,

sich nicht durch directe Vereinigung der Elemente bilden, unserer Aufmerksamkeit würdig. Bei ihrer Bereitung ist eines ihrer Elemente stets einer Verbindung entgegen, in welcher es eine sehr starke Polarität hatte.

Es giebt eine zweite Classe der Verbindungen, welche eine Ausnahme von den allgemeinen Regeln der Chemie zu machen und einer eignen Theorie zu bedürfen scheinen; ich meine die organischen Verbindungen. Wir sehen hier die allgemeinen Gesetze der Materie durch die vitalen Kräfte aufgehoben und finden dieselben unbekannten Kräften unterworfen.

Es würde von grosser Wichtigkeit sein, diese zahlreiche Classe von Verbindungen unter dieselbe Theorie der Verbindungen zu bringen, die ohne vitale Kräfte gebildet sind. Ohne uns besonders weitläuftig in diesen Gegenstand einzulassen, beobachten wir, dass die Bildung der organischen Stoffe nie mit Verbrennung begleitet ist. Es müssen mithin während der Verbindung die beiden getrennten Elektricitäten zurückgehalten werden und die freie Elektricität kann die combinative Kraft mässigen. Hieraus fliessen wahrscheinlich die Unterschiede, welche man zwischen den Formeln der organischen und unorganischen Körper zu machen gezwungen war, Unterschiede, die man, woran man gezweifelt hat, in eine Theorie bringen kann. Da wir aber sehen, dass diess weite Feld für Untersuchungen benutzt wird, so begnügen wir uns hier allein mit den unorganischen Körpern.

Es sei mir erlaubt, bevor ich zu einem anderen Gegenstande übergehe, zu bemerken, wie wenig man durch elektroskopische Mittel die Polaritäten, durch die chemischen Kräfte in Thätigkeit gesetzt, zu prüfen hoffen darf. Denn in allen gemachten Untersuchungen dieser Art hat man nur geringe und ungewisse Ergebnisse erhalten, die sogar öfter denen entgegengesetzt waren, welche man zu erhalten hoffte und welche im Allgemeinen aus einer fremden Quelle flossen. Man wundert sich nicht mehr darüber, wenn man sich erst mit der Ansicht vertraut gemacht hat, dass bei der chemischen Einwirkung die Körper durch Molecül an Molecül elektrisch werden.

In den Massen, welche in Berührung treten, werden alle

Molecüle gleichsam kleine Turmaline, kleine elektrische Magnete, aber wohl zu unterscheiden, ihre Elektricitäten sind nicht im Stande sich an zwei gewissen Puncten des Körpers anzuhäufen, sondern sind auf den Umkreis der Atome beschränkt. Bei jedem Paare zusammengesetzter Atome halten sich die freien Elektricitäten suspendirt und nur in den letztern Reihen der Molecüle kann sich die Elektricität in einigen Fällen regelmässiger Bildung zeigen(?). Bei den sehr kleinen Molecülen kann der elektrische Schlag auch nur unbemerkbar sein. Es würde wenig phylosophisch sein, wenn wir die Elektricität bei den Massen, die sich chemisch verbinden, suchen wollten, weil sie eben nur bei den sich berührenden Molecülen sich zeigt. Uebrigens bedarf die Wissenschaft solcher Stützen, die sich auf diese Art von Untersuchungen gründen, nicht. Die elektro-chemische Theorie ist fester durch die Thatsache begründet, dass alle Verbindungen durch einen elektrischen Strom zersetzt werden *).

Im ersten Theile dieser Abhandlung habe ich mich mit den Verbindungen erster Ordnung beschäftigt, d. h. mit den Verbindungen zwischen 2 elementaren Körpern; ich versuchte zu zeigen, wie gering der Widerspruch erscheint, der sich bei ihrer Erklärung nach der elektro-chemischen Theorie erhebt. Wenden wir uns nun zur Untersuchung der Körper der zweiten und dritten Reihe, zu den ternären und quaternären Verbindungen.

Ich muss hier eine allgemeine Bemerkung machen, es ist nämlich die, dass die Verbindung der binären Stoffe unter sich niemals mit Feuererscheinung begleitet ist.**) Wie gross auch die gegenseitige Verwandtschaft der zusammengesetzten Körper

*) Die schöne Untersuchung von Faraday zeigt uns, dass nur eine Verbindung, das Quecksilberjodid, im flüssigen Zustande dem elektrischen Strome ohne Zersetzung ausgesetzt werden könne. Ich hoffe indessen, dass es diesem ausgezeichneten Chemiker gelingen wird, diese einzige Ausnahme der Regel anzupassen, und dass diese Nichtzersetzung nur in irgend einer Ursache, die ihm entging, begründet war.

**) Ich weiss sehr wohl, dass Magnesia mit Schwefelsäure weissglühend wird. Diese einzelne Thatsache ist ohne Zweifel in der Dichtigkeitsvermehrung eines der Elemente oder vielleicht bei-

sei, ihre zweite Verbindung erzeugt niemals diese Erscheinung, wiewohl alle Mal, wenn die Verwandtschaft zwischen den elementaren Stoffen innig ist, man sicher sein kann, eine Feuererscheinung zu sehen. Es ist wahr, dass z. B. das Wasser aus seinen Elementen ohne scheinbare Flamme gebildet werden kann, aber bei dieser Verbindung ist der Austausch der freien Elektricitäten, wenn man mit Platin oder auf eine andere für das Auge nicht bemerkbare Art arbeitet, verlangsamt.

Demnach kann man das Feuer als eine wesentliche Erscheinung der Verbindung zweier elementaren Körper betrachten; die Feuererscheinung fehlt aber, wenn zwei binäre Körper sich verbinden und zwar so beständig, dass es uns erlaubt ist, dieselben für die Verbindung als zufällig und unwesentlich zu betrachten. Im Gegentheil, man kann auf diese Thatsache, welche bis jetzt noch nicht beachtet worden ist, sich stützen und dieselbe aus der Theorie abzuleiten versuchen. Ich werde für jetzt diesen Gegenstand verlassen und später, wenn ich einen andern Punct aufgeklärt habe, der bis jetzt meiner Meinung nach, sehr mangelhaft behandelt worden ist, wird man sehen, dass dieser Unterschied in der Natur begründet und die sehr einfache Folge der Umänderung ist, welche ich in die elektro-chemische Theorie einzuführen versucht habe.

Man hat sich bis jetzt nicht klar genug über den elektrochemischen Gesichtspunct in dieser Hinsicht ausgedrückt und hat sich damit begnügt, wenn man zwei zusammengesetzte Atome sich verbinden sah. Man erklärte sehr einfach so, dass 2 Atome der ersten Ordnung, z. B. Bleioxyd und Schwefelsäure, eben eine solche gegenseitige elektrische Polarität annehmen, wie die Elemente eines jeden zu einander. Sogar, man dachte, dass die Atome der dritten Ordnung, wie z. B. das schwefelsaure Aluminiumoxyd-Kali, durch die Beziehung der Atome des Wassers zu ihnen polar würden und mit demselben dann den Alaun bildeten.

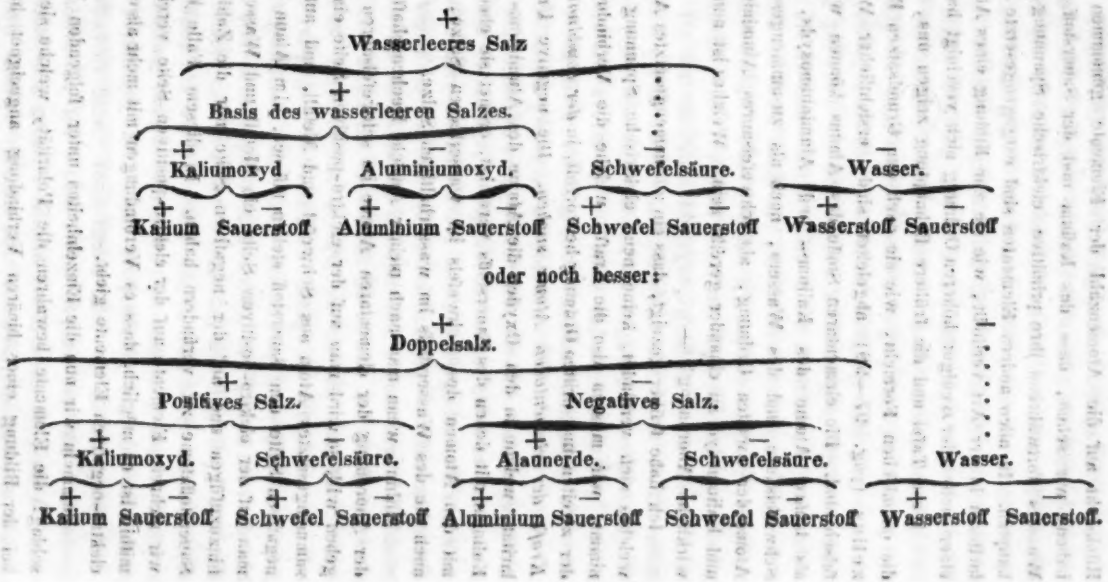
Diese Annahme ist als Grundsatz betrachtet worden, ohne vorher gründlich untersucht zu sein. Ich werde diess durch eine kritische Analyse aufzuklären versuchen.

der. Die starke Hitze, welche bei der Bildung der schwefelsauren Magnesia erzeugt wird, kann die Folge einer Verminderung der specifischen Wärme der Elemente sein.

Berzelius macht zwei sehr richtige Bemerkungen; die eine findet sich pag. 85, wo er sagt, *dass ohne die Korpuscular-theorie man die elektro-chemische Theorie nicht verstehen könne.* Diese Theorie verwirft vollkommen die Ansicht einer gegenseitigen Durchdringung, von einem Ineinanderfliessen. Die zweite Bemerkung ist pag. 98, und nicht weniger begründet: *in Betracht, dass alle chemischen Verbindungen von zwei entgegengesetzten Kräften abhängen und dass eine dritte nicht bestehe, so folgt, dass alle zusammengesetzten Körper, wie gross auch die Zahl ihrer, sie bildenden Bestandtheile sei, vielleicht in 2 Abtheilungen gebracht werden können, von denen die eine die positiv-elektrischen, die andere die negativen enthält.* Gegenwärtig sagt man, dass, wenn zwei zusammengesetzte Atome sich verbinden wollen, sie eine verschiedene elektrische und von derjenigen unabhängige Spannung empfangen, welche sie in ihren Elementen vereinigt hält.

Diess ist aus zwei Gründen unmöglich; erstens ist jede chemische Wirkung eine moleculare und die neue elektrische Spannung muss nothwendiger Weise ein Product der besondern Trennung in jedes elementare Molecül der beiden zusammengesetzten Atome sein; übrigens ist es unwahrscheinlich, dass verschiedene Molecüle entgegengesetzte elektrische Spannungen haben sollten, während sie sich vollkommen in Berührung mit derselben Kraft befinden. Zweitens, weil, wenn man diess als möglich zuliesse, indem man sagte, dass die Elemente eines zusammengesetzten Atoms gemeinschaftlich ihre neue elektrische Spannung annehmen könnten, man doch gestehen müsste, dass die neue Polarität nothwendiger Weise die Grundpolarität des einen der Elemente zerstören müsse, und das durch dieselbe die zusammengesetzten Atome, welche zu einer Verbindung einer höhern Ordnung zusammen wollten, in elementare Molecüle zerlegt werden würden. Mit andern Worten: es würde stets eintreten, dass eines der Elemente eines zusammengesetzten Atoms, welche Verbindungen der zweiten oder dritten Ordnung bilden, gleichzeitig die eine und andere Polarität haben müssten; diess ist aber unmöglich. Folgende Tafel zeigt sehr klar, was ich sagen will.

In der zweiten Tafel habe ich die Zusammensetzung des Alauns nach der Formel von Berzelius aufgestellt, ohne


+
Wasserleeres Salz
+ −
Basis des wasserleeren Salzes.
+ −
Kaliumoxyd
Aluminiumoxyd.
Schwefelsäure.
Wasser.
+ − + − + − + −
Kalium Sauerstoff Aluminium Sauerstoff Schwefel Sauerstoff Wasserstoff Sauerstoff
oder noch besser:
+
Doppelsalz.
+ −
Positives Salz.
Negatives Salz.
+ − + −
Kaliumoxyd.
Schwefelsäure.
Alaunerde.
Schwefelsäure.
Wasser.
+ − + − + − + − + −
Kalium Sauerstoff Schwefel Sauerstoff Aluminium Sauerstoff Schwefel Sauerstoff Wasserstoff Sauerstoff.

Rücksicht auf die Atomenzahl der Elemente genommen zu haben; wir sehen, dass das Kalium und der Sauerstoff des Wassers fortwährend ihre primitive elektrische Spannung behaupten. In allen andern Elementen sind entgegengesetzte Polaritäten in der Art vertheilt, wie sie zur Bildung eines Atoms einer mehr oder weniger höheren Ordnung sich vereinigt haben.

Diese Tafel und die frühere Behauptung zeigen uns, dass die chemischen Formeln, wie sie nach den Grundsätzen Berzelius (pag. 97—98) abgeleitet sind, ersichtlicher Weise falsch sind. Die elementaren Stoffe des Alauns können weder als binäre Atome des Kalium- und Aluminiumoxyds, der Schwefelsäure und des Wassers, noch als zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung, als schwefelsaures Aluminium- und Kaliumoxyd an einander gereiht sein. Welches ist nun die wirkliche Anordnung? —

Ich habe früher gezeigt, dass ein zusammengesetztes Atom, welches sich verbindet, keine neue elektrische Spannung annimmt, wir müssen also die Kraft, welche die Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung hervorruft, in *der combinativen Kraft der elementaren Atome suchen.* Die negative Unipolarität, welche in den Oxyden die Atome des Aluminiums und Kaliums mit denen des Sauerstoffs vereinigt, ordnet sie ebenfalls mit den Atomen des Schwefels im wasserleeren Salze, und auch die des Wasserstoffs im wasserhaltigen Salze.

Mithin, wenn man nach meiner Ansicht Rechenschaft von der Anordnung der elementaren Atome im schwefelsauren Kali geben will, so wird man auf der elektro-positiven Seite ein zusammengesetztes Atom aus Schwefel und Metall, und auf der negativen Seite den Sauerstoff stellen müssen. Im Alaun wird man auf der elektro-positiven Seite ein Metall und Wasserstoff hinzuzufügen und auf der negativen Seite nur die Zahl der Sauerstoffatome zu verändern haben. In diesem Falle haben wir mehrere Elemente auf der elektro-positiven Seite vereinigt, mithin ist es möglich, dass es Verbindungen mit mehr als einem elektro-negativen Elemente giebt.

Sammeln wir nun die Einzelnheiten unter folgenden Vorschlag: die Elemente bewahren die Polarität, welche sie sich bei der Bildung einer binären Verbindung angeeignet haben, so zusammengesetzt auch die Art der Verbindung sei, in welche der Körper nach der Bildung der letztern eingereiht wird.

Der Unterschied der Verbindungsreihen, wenn er ausserhalb unserer Idee wirklich besteht, kann nicht die Richtigkeit der Zahl der dieselben bildenden Elemente anfechten. Diese Art der Betrachtung lässt den Wiederspruch, dass die elektro-chemische Theorie, angewandt auf die Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung, ihn in sich selbst trüge, verschwinden.

Sie hat noch einen andern Vortheil, nämlich den der Erklärung der oben angeführten Thatsache, dass die Bildung von Verbindungen zweiter und dritter Ordnung ohne Feuererscheinung geschehe. In den binären Verbindungen nämlich, nachdem die Elemente bereits sich unter Feuerbildung verbanden, wirken nur noch durch die combinative Electricität ihrer Elemente, welche früher gebildet wurde; sie besitzen keine freie Elektricität mehr, welche doch zur Feuerbildung nothwendig ist. Die binären Stoffe hingegen, gebildet durch Elemente, in denen die Verbindung ohne Wechsel der freien Elektricitäten Stand fand, wie zum Beispiel die Legirungen der Metalle, die organischen Producte, das Holz und die Steinkohle, können sich durch die elektro-negativen Elemente entzünden, wie wenn ihre Elemente gesondert verbrannten.

Die Umänderung, welche ich für die elektro-chemische Theorie vorschlage, verspricht auch die bis jetzt unbekannte Ursache über das Gesetz der multiplen Proportionen in den Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung, welches ein Grundgesetz der atomistischen Theorie ist, aufzuhellen. Verbindet sich eine Säure mit einer Basis, so verlässt das elektro-negative Element theilweise die erstere, um die mit dem Radical der Base vereinigte elektro-negative Menge zu vermehren. Ist das hervorgebrachte Salz völlig neutral, so muss man annehmen, dass beide elektro-positiven Elemente, das Radical der Basis und der Säure, sich in dieser Verbindung auf einer Oxydationsstufe befinden, auf der sie weder basich noch sauer wird. Ist die Verbindung basisch oder sauer, so muss man annehmen, dass die Verbindung der beiden Körper eine basische oder saure Eigenschaft habe. Diess führte mich zur Annahme der Oxydationsreihen; ich wollte besser sagen, dass die Verbindung vielleicht eine grössere Anzahl von Gliedern hat, als die welche wir kennen. Warum aber zweifelt man an ihrem Dasein, da uns doch die organische und unorganische Natur so

viele Verbindungen gezeigt hat, welche nicht im isolirten Zustande bestehen können und besonders Oxyde, welche nur unter dem Einflusse sehr schwacher Polaritäten gebildet sein können, und da ferner durch die ausgezeichneten Männer in unsern Laboratorien von der grossen Zahl der Radicale doch nur einige Glieder ihrer Oxydationsreihen gebildet worden sind. Eine neue Art der Forschung, um die fehlenden Glieder einer Oxydationsreihe eines Radicals zu bestimmen, findet sich hier. Man theile alle Salzverbindungen eines Radicals in Classen, die durch dieselben polaren Eigenschaften charakterisirt sind, man suche dann durch Berechnung den Werth des elektro-negativen Elements, welches als ihm zugehörig angesehen werden kann, und welches es theilweise durch die Säure, wenn das Radical, wovon die Rede ist, sich wie eine Basis bei der Salzbildung verhielt, verlor. Im entgegengesetzten Falle, wenn es als Säure in die Verbindung eintritt, wird man dieselbe Menge desselben von der Basis entwichen finden. Auf diese Weise erklärt man vielleicht den Grund, der bis jetzt normal erschienenen Thatsache, dass das Oxydum ferroso-ferricum keine salzfähige Basis ist. Bei der Hypothese, welche ich aufgestellt habe, dass in den Verbindungen höherer Ordnungen, alle Elemente der binären Atome, welche bei der Bildung derselben Theil hatten, betrachtet werden können, als eins dem andern im Sinne ihrer primitiven Polarität gegenüber gestellt, kann es nicht fehlen, dass sie als eine sehr unbestimmte erscheint; ich beeile mich daher zu bemerken, dass dieselbe nicht in allen Stücken neu ist. Vor mir schon wandte sie Berzelius auf die organischen Verbindungen an; ich nur habe den Vorschlag zur allgemeinen Anwendung gethan. Wir lesen pag. 98: Jedes organische Product kann betrachtet werden als theilbar in Sauerstoff und ein zusammengesetztes Radical, obgleich die Mannigfaltigkeit der einfachen Theile und die zusammengesetzte Structur, welche daraus für die zusammengesetzten Atome hervorgehen muss, es unmöglich macht, dass die elektrische Eintheilung anders als in der Idee vorhanden sein kann; denn es ist wahrscheinlich, dass in den meisten Fällen das elektro-positive Radical, ausgenommen die Oxyde, nach einer bestimmten Art zusammengesetzt, nicht einzeln bestehen könne.

Die in dieser Abhandlung aus einander gesetzten Betrach-

tungen habe ich weiter zu entwickeln mir für spätere Zeiten vorgenommen, nachdem ich mich durch eine Reihe von Untersuchungen über die Analyse durch einen elektrischen Strom vergewissert habe, wie ich diess in einem einzelnen Falle gethan habe *). Ohne Unterstützung durch einige neuere praktische Beobachtungen würde ich vielleicht die Modificationen der Theorie nicht vorgeschlagen haben, sei es nun, dass es mir durch fortgesetzte Untersuchungen gelingt, dieselbe zu bestätigen, oder nicht, so wird doch der Fehler der Theorie, nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft, zu wichtig, als dass ich hätte schweigen können.

II.

Bemerkungen über die Atomengewichte der Körper,

von

Thomas Thomson,
königlichem Professor der Chemie an der Universität zu Glasgow.

(Aus Records of general Science by Robert D. Thomson, M. D. No. XV., März, 1836. S. 179.)

Wenn wir die Atomengewichte der Körper mit Genauigkeit zu bestimmen versuchen, so ist es einleuchtend, dass wir uns zuerst eine genaue Kenntniss von dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases zu verschaffen suchen müssen, weil ein Irrthum dabei auf alle unsere nachherigen Bestimmungen Einfluss hat und uns hindert, die schöne Einfachheit zu bemerken, welche die Natur bei Bestimmung der Mischungsgewichte befolgt hat. Die atmosphärische Luft besteht bekanntlich gros-

*) Einer dieser Versuche verdient wegen der erhaltenen sonderbaren Resultate bemerkt zu werden. Ich liess durch eine wässerige Lösung des schwefelsauren Chinins, die völlig neutral war, den elektrischen Strom gehen; ich bemerkte die Trennung der Basis und Säure, ohne dass auch nur eine Spur Wasser zersetzt worden wäre. Nachdem ich aber nur die kleinste Menge Säure hinzugethan hatte, hörte augenblicklich die Zersetzung des Salzes auf und die Elemente des Wassers begannen sich an beiden Polen zu entwikkeln. Diese Thatsache ist von einem doppelten Gesichtspuncte aus wichtig, einmal weil sie den durch Faraday gezeigten Unterschied in der Wirkung der zersetzenden Elektricität zeigt, nach den Verhältnissen, in welchen die Elemente verbunden sind, und dann, weil sie bejahend den Zweifel dieses Gelehrten entscheidet, ob bei Gegenwart des Wassers eine Zerlegung durch den elektrischen Strom Statt finden könne, ohne dass es in seine Elemente zerlegt werde.

sentheils aus Sauerstoff- und Stickstoffgas, die, wie zuerst von Cavendish gezeigt worden ist, in der atmosphärischen Luft immer ganz in denselben Verhältnissen vorhanden sind. Es sind aber beständig kohlensaures Gas und Wasserdunst darin vorhanden, deren beider, besonders des letztern, Volumen beträchtlich verschieden ist. Wenn wir daher nicht die Vorkehrung treffen, gemeine Luft von aller Beimischung von Kohlensäure und Wasserdunst zu befreien, ehe wir es unternehmen dieselbe zu analysiren, so dürfen wir nicht hoffen, genau mit einander übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ich vermuthe, dass wenige Experimentatoren, die ihre Aufmerksamkeit auf die Constitution atmosphärischer Luft lenkten, sich einige Mühe gegeben haben, entweder dieselbe zu trocknen oder sie von kohlensaurem Gase zu befreien, ehe sie dieselbe der Analyse unterwarfen.

Der erste, welcher zeigte, dass atmosphärische Luft hinsichtlich ihrer Constitution nicht verschieden sei (nach Absonderung der Kohlensäure und des Wasserdunstes, die beständig verschieden sind), war Cavendish (Phil. Trans. 1783 S. 106). Während der letzten Hälfte des Jahres 1781 stellte er mit der Luft von beinahe 60 verschiedenen Tagen Versuche an, um zu finden, ob die Menge des Sauerstoffes zu einer Zeit merklich grösser sei, als zu einer andern, er fand jedoch keinen Unterschied, dessen er gewiss war, obgleich der Wind und das Wetter an diesen Tagen sehr verschieden waren, da einige derselben sehr hell und schön, andere sehr feucht, und wieder andere sehr nebelig waren. Er stellte Versuche mit der Luft zu verschiedenen Zeiten desselben Tages an, ohne dass er Aenderungen in den Verhältnissen ihrer Bestandtheile fand. Er machte auch mehrere Versuche in der Absicht, zu bestimmen, ob irgend eine Verschiedenheit zwischen der Luft Londons und des Landes Statt finde, indem er an demselben Tage und fast zu derselben Zeit in Marlborough-street und zu Consington Flaschen mit Luft anfüllte. Der Unterschied aber betrug niemals mehr, als was Versuchsfehlern beigemessen werden konnte. Und als er das Mittel von allen nahm, so schien zwischen ihnen kein Unterschied Statt zu finden.

Diese wichtigen Versuche und Schlüsse Cavendish's

waren bei den Chemikern in Vergessenheit gekommen oder unbeachtet geblieben, bis fast zum Anfange des gegenwärtigen Jahrhunderts, wo Berthollet ankündigte, dass er die atmosphärische Luft in Aegypten untersucht und sie immer aus ungefähr 79 Volumen Stickstoff- und 21 Volumen Sauerstoffgas zusammengesetzt gefunden habe. Sir Humphry Davy machte etwas später dieselben Bemerkungen über die atmosphärische Luft von Bristol und von der Küste von Guinea, und im Jahre 1801 setzte ich mich darüber in Gewissheit, dass die Zusammensetzung der Luft zu Edinburgh hinsichtlich ihrer Constitution ganz dieselbe war. In Folge der Kenntniss dieser und einiger anderen Thatsachen von derselben Art nahmen die Chemiker einmüthig den Schluss von Cavendish an, dass die Zusammensetzung der gemeinen Luft constant sei. Daher ist die Folgerung, dass dieselbe eine chemische Zusammensetzung von Sauerstoff und Stickstoff sei, unvermeidlich.

Im Jahre 1803 wurde eine Reihe mühsamer Versuche von Humboldt und Gay-Lussac (Annal. de Chimie LIII, 251) über das Verfahren bekannt gemacht, Mischungen von Sauerstoff und entzündlichen Gasen vermittelst Volta's Eudiometer zu analysiren, und unter anderen Folgerungen behaupteten sie, dass gemeine Luft (nach Absonderung ihrer Unreinigkeiten) aus 79 Volumen Stickstoff- und 21 Volumen Sauerstoffgas zusammengesetzt sei, ganz dieselben Verhältnisse, die bereits von Berthollet und Davy angenommen worden waren.

Im Jahr 1808 las Gay-Lussac der Societé D'Arcueil eine Abhandlung vor, die im zweiten Bande der Verhandlungen dieser Societät erschien, und worin bewiesen wurde, dass sich Gase immer entweder in gleichen Verhältnissen, oder ein Volumen des einen mit zwei oder drei oder vier Volumen des andern, und niemals in andern Verhältnissen verbänden. Diese wichtige Folgerung wurde von Dalton in Zweifel gezogen, aber von allen andern Chemikern zugegeben und ist seit vielen Jahren als ein Fundamentalprincip in der Chemie angenommen worden.

Ist Luft eine Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff, und ist dieses Princip von Gay-Lussac richtig, so ist klar,

dass dieselbe nicht aus 79 Volumen Stickstoff und 21 Volumen Sauerstoff zusammengesetzt sein kann, weil 79 nicht ein einfaches Multiplum von 21 ist. Und wäre Luft keine chemische Zusammensetzung, so ist es schwer zu begreifen, wie ihre Zusammensetzung unter keinerlei Umständen jemals verschieden sein sollte. Luft ist in dieser Hinsicht ganz dem Wasser gleich, das immer eine Zusammensetzung aus einem Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff ist. Alle aber gestehen zu, dass Wasser eine chemische Zusammensetzung sei.

Eine sehr geringe Veränderung in der Schätzung der Bestandtheile der Luft würde dieselbe unter Gay-Lussac's Gesetz bringen. Könnten wir sie als eine Zusammensetzung von 80 Volumen Stickstoff- und 20 Volumen Sauerstoffgas betrachten, so würde sie aus vier Volumen Stickstoff- und einem Volumen Sauerstoffgas, oder aus zwei Atomen Stickstoff und einem Atome Sauerstoff bestehn. Es ist schwer zu glauben, dass ein so sehr nahes Zusammentreffen zufällig sein sollte.

Im Jahre 1803, als die Versuche Humboldt's und Gay-Lussac's angestellt wurden, hatte die chemische Analyse nicht den Grad von Genauigkeit erreicht, den sie jetzt erreicht hat. Und wer nur mit Volta's Eudiometer bekannt ist, durch welches sie ihre Resultate erhielten, und will sich die Mühe nehmen, Cavendish's Bemerkungen über Eudiometer in der bereits erwähnten Abhandlung zu lesen, wird sogleich zugeben, dass ein grösserer Irrthum als $\frac{1}{80}$ leicht begangen werden konnte, selbst von sehr sorgfältigen Experimentatoren.

Da ich diese Quelle der Ungewissheit kannte, stellte ich im Jahre 1824 eine Reihe neuer Versuche über die Zusammensetzung der Luft an, und zwar mit jeder Vorsichtsmaassregel, auf die ich nur denken konnte, um Genauigkeit zu bewirken.

Die Luft wurde in der Mitte eines grünen Feldes in einiger Entfernung von allen Häusern und von Sümpfen und Gräben gesammelt. Vor der Untersuchung wurde sie sorgfältig mit Aetzkalilauge gewaschen. Der angewendete Wasserstoff war aus einer Mischung von gereinigtem Zink und reiner mit destillirtem Wasser verdünnten Schwefelsäure be-

reitet. Die Retorte, in der das Gas entwickelt wurde, war ganz mit dieser verdünnten Säure angefüllt, und ehe ich das Wasserstoffgas zum Gebrauche zu sammeln begann, liess ich einen Theil desselben entweichen. Die eudiometrischen Versuche wurden angestellt, während das Wasserstoffgas überging, und es wurde zu jedem Versuche gerade von der Röhre der Retorte genommen und folglich ohne einige Zeit mit Wasser in Berührung zu stehn. Die Luft wurde in einer mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Flasche aufbewahrt und sie stand umkehrt über Wasser; denn der Stöpsel wurde blos herausgenommen, wenn ein Theil der Luft zum Gebrauche erforderlich war.

Die Luft wurde in einer Glasröhre gemessen, die am einen Ende verschlossen und im Stande war, eher mehr als einen Cubikzoll zu fassen. Diese Röhre hatte ich in Hundertel eines Cubikzolles vermittelst Quecksilber eingetheilt, von dem ich $1/100$ Cubikzoll auf ein Mal hinzusetzte, und nach jedem Zusatze den Stand des Quecksilbers durch eine feine dreieckige Feile bezeichnete *).

Zu jedem Versuche nahm ich immer einen Cubikzoll oder 100 Volumen Luft. Die Röhre war ganz rein und sie wurde nach erfolgter Anfüllung drei Minuten lang in einer senkrechten Lage stehen gelassen, um dem Wasser Zeit zu lassen, an den Seiten herabzulaufen. Darauf wurde die Luft in ein Volta'sches Eudiometer übergeleitet. Das Wasserstoffgas wurde in der Röhre ganz auf dieselbe Weise gemessen, dann in das Eudiometer übergefüllt und mit der Luft vermischt. Die Mischung wurde geschüttelt, indem das Eudiometer einige Minuten lang sanft rückwärts und vorwärts bewegt wurde, um die gleiche Mischung der zwei Gasarten mit Sicherheit zu bewirken. Das Resultat der Versuche war folgendes:

*) Die Verfahrungsart war diese: Ein schmaler Streifen mit Gummi getränkten Papieres wurde der Länge nach an die Röhre geklebt. Nach jedem Zusatze von Quecksilber wurde eine Tangente vermittelst eines Bleistiftes quer über dieses Papier weg nach der Oberfläche des Quecksilbers gezogen. Nachher wurden diese Linien durchgeschnitten, und vermittelst einer Feile an der Röhre ein Zeichen gemacht.

Wenn 100 Volumen Luft mit 40 Volumen Wasserstoffgas vermischt wurden, und ein elektrischer Funke durch die Mischung ging, so fand eine Detonation Statt, und die Verminderung des Volumen, welches durch Umfüllen des Rückstandes nach der Verbrennung in die ursprüngliche Maassröhre bestimmt wurde, betrug 57 Maass. Nun kommt der dritte Theil dieser Verminderung auf verschwundenes Sauerstoffgas, — da Wasser eine Zusammensetzung von einem Volumen Sauerstoff- und zwei Volumen Wasserstoffgas ist. Der dritte Theil aber von 57 ist 19, was das Volumen des in 100 Theilen Luft enthaltenen Sauerstoffgases anzeigt. Dadurch wird das Verhältniss des Sauerstoffgases in der Luft viel geringer, als Davy, Humboldt und Gay-Lussac es fanden.

Betrug das Wasserstoffgas 42 Volumen, während die Luft fortwährend 100 Volumen betrug, so war das Resultat der Verbrennung etwas verschieden. Die Verminderung des Volumens, in drei auf einander folgenden, genau auf dieselbe Weise angestellten Versuchen betrug immer 60 Volumen. Nun beträgt nach diesen Versuchen der Sauerstoff den dritten Theil von 60 oder 20 in 100 Volumen Luft. Folglich muss das Stickstoffgas 80 Volumen betragen. So stimmt das Resultat dieser Versuche mit der Meinung überein, dass Luft eine chemische Zusammensetzung aus vier Volumen Stickstoff- und einem Volumen Sauerstoffgas, oder dass sie eine Zusammensetzung von zwei Atomen Stickstoff und einem Atome Sauerstoff sei *).

Um diese Resultate zu bestätigen, brachte ich einen Cubikzoll oder 100 Maass Luft in ein über Quecksilber umgestürztes Glasgefäss, stellte dann ein Stück Phosphor von solcher Länge in das kleine die Luft enthaltende Gefäss hinein, dass es bis an die Wölbung desselben reichte. Der Phosphor und die Luft wurden zwei Tage lang, und bis die Wirkung

*) Beträgt das Wasserstoffgas mehr als 42 Volumen, so nimmt nach der Explosion die Verminderung der Masse sehr langsam zu; 100 Volumen Luft aber und 48 oder 50 Volumen Wasserstoff gaben fast eine Verminderung von 63 Volumen, obgleich niemals ganz so viel. Diess war die von Humboldt und Gay-Lussac gefundene Verminderung.

beendigt war, zusammen gelassen. Darauf wurde die Luft in die Wanne übergefüllt, wohl gewaschen, um sie von der gebildeten Phosphorsäure zu befreien, und der Rückstand auf die gewöhnliche Weise gemessen. Diese Analyse der Luft vermittelst Phosphors wurde zehn Mal wiederholt. Folgende Tabelle zeigt das Resultat:

Nummer d. Versuche.	Volumen d. Luft.	Volumen d. Rückstandes.
1	100	80,927
2	100	79,346
3	100	80,504
4	100	79,532
5	100	79,851
6	100	79,652
7	100	79,347
8	100	80,770
9	100	79,843
10	100	80,028
Mittel	100	79,9335.

Der Leser wird bemerken, dass bei einem jeden dieser zehn Versuche der Rückstand oder das Stickstoffgas in 100 Volumen Luft 79 Volumen überstieg, und dass der geringste Rückstand 79¼ betrug. Bei sechs derselben war der Rückstand geringer als 80 Volumen, während er bei vier grösser als 80 Volumen war. Das Mittel des Ganzen, welches der Wahrheit sehr nahe kommen muss, giebt 100 Volumen Luft, zusammengesetzt aus

Sauerstoffgas	20,0665
Stickstoffgas	79,9335
	100,0000.

Diess differirt blos um $\frac{1}{302}$ von 20 Volumen Sauerstoffgas und 80 Volumen Stickstoffgas, während die Analyse der Luft vermittelst Wasserstoffgases, wenn sich dasselbe auf 42 und die Luft auf 100 Volumen beläuft, genau die Zusammensetzung giebt:

20 Volumen Sauerstoffgas
80 Volumen Stickstoffgas.

Diese Versuche lassen, denke ich, nicht den geringsten Zweifel übrig, dass die wirkliche Constitution der von allen

Spuren von Kohlensäure befreiten Luft 20 Volumen Sauerstoff- und 80 Volumen Stickstoffgas ist.

Wenn diess aber die Constitution der Luft ist, und wenn ihr specifisches Gewicht als Einheit angenommen wird, so kann man leicht das specifische Gewicht des Sauerstoff- und Stickstoffgases daraus ableiten. Das Atom Sauerstoff sei = 1, und das Atom Stickstoff = 1,75.

Da Luft eine Zusammensetzung aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Stickstoff ist, so besteht sie dem Gewichte nach aus:

Sauerstoffe 1, oder 22,222 = a
Stickstoffe 3,5 oder 77,777 = b

100

x soll = dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und y = dem specifischen Gewichte des Stickstoffgases sein.

$\frac{x + 4y}{5} = 1$. Hieraus ergiebt sich $x = 5 - 4y$

$x : 4y = a : b$. Hieraus ergiebt sich $x = \frac{4ay}{b}$

$5 - 4y \frac{4ay}{b}$ und $y = \frac{5b}{4a + 4b} = 0{,}9722$

$x = 5 - 4y = 5 - 3{,}888 = 1{,}1111$.

Auf diese Weise erhellt, dass das specifische Gewicht von reinem, trocknem Sauerstoffgas 1,1111, und das des Stickstoffgases 0,9722 beträgt.

Wir wollen nun sehen, wie nahe die verschiedenen Experimentatoren, die es unternahmen, das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zu bestimmen, diesem Resultate gekommen sind.

Die erste durch Versuche gemachte Bestimmung des specifischen Gewichtes des Sauerstoffgases, die einigen Anspruch auf Genauigkeit hat, ist die von Kirwan in seinem Versuche über Phlogiston S. 25 aufgeführte. Er verschaffte sich das Sauerstoffgas aus dem rothen Quecksilberoxyde und trocknete es, indem er es 24 Stunden lang in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure liess. Er erhielt 1,103 für das specifische Gewicht.

Er sagt aus, dass diess Sauerstoffgas von solcher Güte war, dass, wenn ein Maass desselben mit zwei Maassen

brennbarer Luft über Wasser gemischt wurde, der nicht absorbirte Gasrückstand $^3/_{10}$ eines Maasses betrug (?). Wurde dieser Versuch (wie es wahrscheinlich ist) in einer Glasröhre gemacht, deren Durchmesser unter einem Zolle war, so zeigt es an, dass der Sauerstoff, dessen specifisches Gewicht bestimmt wurde, den zehnten Theil seines Volumens Stickstoffgas enthielt. Oder zugegeben, dass die Hälfte des Rückstandes Stickstoffoxydgas war, so würde der Sauerstoff immer noch 5 Procent Stickstoffgas enthalten. Nun würde das specifische Gewicht einer solchen Mischung 1,1041 sein, was fast genau das von Herrn Kirwan erhaltene ist.

Um das Jahr 1806 bestimmten Biot und Arago, dem Anscheine nach mit grosser Sorgfalt, das specifische Gewicht von fünf verschiedenen Gasarten, und sie gaben Sauerstoffgas zu 1,10359 an, was mit Kirwan's Bestimmung zusammentrifft. Wir haben aber einen vollständigen Beweis, dass die Bestimmung dieser ausgezeichneten Naturforscher nicht vollkommen genau sein kann. Denn sie geben das specifische Gewicht des Stickstoffgases zu 0,96913. Wenn nun Luft nach der gewöhnlichen Bestimmung aus 21 Volumen Sauerstoff- und 79 Volumen Stickstoffgas besteht, so würde das aus dem specifischen Gewichte der zwei Gase, wie sie von diesen Herren bestimmt worden sind, abgeleitete specifische Gewicht nicht 1 sein, wie es sein sollte, sondern 0,9973766, woraus deutlich hervorgeht, dass das specifische Gewicht entweder des Sauerstoff- oder Stickstoffgases oder beider etwas unter der Wahrheit ist. Ist die Luft eine Zusammensetzung aus 20 Volumen Sauerstoff- und 80 Volumen Stickstoffgas (wie ich durch meinen Versuch gezeigt habe), so würde das von dem specifischen Gewichte des Sauerstoff- und Stickstoffgases, nach der Bestimmung dieser Herren abgeleitete specifische Gewicht der Luft 0,9960220 sein. Es ist daher klar, dass die specifischen Gewichte, wie sie von Biot und Arago bestimmt worden sind, nicht vollkommen genau sein können.

Der nächste Experimentator ist Theodor de Saussure, welcher in seinen Bemerkungen über die Verbrennung verschiedener Arten von Holzkohle und über Wasserstoffgas, die im Jahre 1809 erschienen (Annales de Chimie LXXI, 254) eine Bestimmung des specifischen Gewichtes von feuch-

tem Sauerstoffgase bei einer Temperatur von 54½° giebt. Nach seiner Angabe wiegt ein Cubikdecilitre Sauerstoffgas bei einer Temperatur von 54½° und wenn das Barometer auf 29,834 Zolle steht, 1,3532 französische Gran. Daraus folgt, dass bei der Temperatur von 60° und bei demselben barometrischen Drucke 100 Cubikzoll Sauerstoffgas 35,2018 Gran Troygewicht wiegen.

Wenn nun 100 Cubikzoll Luft bei 60° und bei dem nämlichen Drucke der Atmosphäre 31,0117 Gran wiegen, wie aus dem Versuche des D. Prout hervorgeht, so ist das specifische Gewicht des Sauerstoffgases nach der Bestimmung De Saussure's 1,13521. Ungeachtet der grossen Sorgfalt, die De Saussure auf dieses Experiment verwendet hat, kann kein Zweifel darüber obwalten, dass diese Bestimmung zu hoch sei. Denn wenn die Luft aus 21 Volumen Sauerstoff- und 79 Volumen Stickstoffgas zusammengesetzt ist und das specifische Gewicht der gemeinen Luft 1 gesetzt wird, dann würde das von Saussure's Zahl abgeleitete specifische Gewicht des Stickstoffgases 0,96405 sein, was gewiss unter der Wahrheit ist. Ist Luft eine Zusammensetzung aus 20 Volumen Sauerstoff- und 80 Volumen Stickstoffgas, so würde das specifische Gewicht des Stickstoffgases blos 0,96369 sein, was noch niedriger ist.

Im Jahre 1820 widmete ich fast den ganzen Sommer der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase. Ich erhielt einen zu diesem Zwecke eingerichteten Apparat, und gab mir ungewöhnliche Mühe, sowohl bei Bereitung der Gase, als auch um sie in einem so reinen Zustande als möglich zu erhalten. Das Sauerstoffgas war aus chlorsaurem Kali bereitet und enthielt keine merkliche Beimischung von Stickstoffgas. Meine Verfahrungsart war, eine mit trockner Luft gefüllte Flasche zu wiegen, die Flasche auszupumpen und sie in diesem Zustande zu wiegen. Diess gab das Gewicht der aus der Flasche durch die Luftpumpe entfernten Luft. Die Flasche wurde alsdann mit dem Sauerstoffgase gefüllt, indem ich Sorge dafür trug, dasselbe mit dem Sauerstoff im Gasometer in Berührung zu lassen, bis es die Temperatur des Zimmers angenommen hatte. Darauf wurde die Flasche gewogen. Die Zunahme an Gewicht gab das Gewicht eines Volumens Sauer-

stoffgases, welches dem Volumen der aus der Flasche durch die Luftpumpe entfernten Luft gleich war. Ich brauchte blos das Gewicht des Sauerstoffes durch das der Luft zu dividiren, der Quotient gab das specifische Gewicht des Sauerstoffgases. Drei auf diese Weise angestellte Versuche stimmten alle mit einander überein, und gaben das specifische Gewicht des Sauerstoffgases 1,1117. (Siehe Annals of Philosophy, XVI, 163.)

Während desselben Jahres 1820 stellten Berzelius und Dulong eine Reihe mühsamer Versuche über das specifische Gewicht des Sauerstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und kohlensauren Gases an, und zwar mit aller der Aufmerksamkeit auf gründliche Genauigkeit, die diese vorzüglichen Chemiker auszeichnet. (Ann. de Chim. et de Phys. XV, 386.) Die von ihnen erhaltenen specifischen Gewichte des Sauerstoff- und Stickstoffgases waren folgende:

Sauerstoffgas 1,1026
Stickstoffgas 0,976.

Das specifische Gewicht des Sauerstoffgases, wie es von diesen Chemikern bestimmt wurde, trifft fast genau mit den vorher erwähnten Bestimmungen Kirwan's, Biot's und Arago's zusammen.

Aber ungeachtet der grossen auf diese Experimente verwendeten Sorgfalt lässt sich zeigen, dass dieselben nicht vollkommen richtig sind. Denn das aus ihnen abgeleitete specifische Gewicht der Luft (angenommen, dass Luft aus 21 Volumen Sauerstoff- und 79 Volumen Stickstoffgas zusammengesetzt sei) würde nicht 1 sein, wie es sein müsste, sondern 1,002586. Und wenn die Luft aus 20 Volumen Sauerstoff- und 80 Volumen Stickstoffgas zusammengesetzt ist, so würde ihr aus den obigen Zahlen abgeleitetes specifisches Gewicht 1,00132 sein.

Diess sind die meisten genauen Versuche, um das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zu bestimmen, die bis jetzt angestellt worden sind. Keiner derselben ist vollkommen richtig. Da aber die Irrthümer aller Wahrscheinlichkeit nach auf verschiedenen Seiten liegen, so können wir schliessen, dass wir, wenn man das Mittel vom Ganzen nimmt, eine Zahl

erhalten werden, die ausserordentlich nahe kommt. Die folgende kleine Tabelle liefert diese Resultate.

Das specifische Gewicht des Sauerstoffgases war nach

Kirwan	1,103
Berzelius und Dulong .	1,1026
Biot und Arago . .	1,103
De Saussure . . .	1,1352
Thomson . . .	1,1117
	5,5555

Mittel, = 1,1111.

So erhalten wir zum Mittel des Ganzen die nämliche aus der Hypothese, dass Luft aus 20 Volumen Sauerstoff- und 80 Volumen Stickstoffgas zusammengesetzt sei, abgeleitete Zahl, eine Hypothese, deren Richtigkeit ich meiner Meinung nach durch Versuche bewiesen habe. Ich glaube daher auf das Deutlichste bewiesen zu haben, dass das specifische Gewicht des Sauerstoffgases $1\frac{1}{9}$ beträgt, und dass Luft eine chemische Zusammensetzung aus zwei Atomen Stickstoff und einem Atome Sauerstoff sei.

Aus dem so gefundenen specifischen Gewichte des Sauerstoffgases kann das des Stickstoffgases mit absoluter Gewissheit abgeleitet werden, und muss, wie ich bereits gesagt habe, 0,9722 sein.

Nachdem ich so das specifische Gewicht des Sauerstoff- und Stickstoffgases bestimmt habe, wollen wir dieses Resultat auf die Bestimmung der Atomengewichte einiger anderen Substanzen anwenden.

1) Das Atomengewicht des Schwefels ist nach Berzelius, 2,01165. D. Turner hat in seinen Elementen der Chemie diese Zahl, wie mehrere andere von Berzelius angegebene Atomengewichte angenommen. Und er hat in den Philosophical Transactions eine Reihe von Versuchen bekannt gemacht, um zu zeigen, dass entweder mein Zahl für Schwefel, oder die für Kalium falsch sei. Und wenn wir sein Buch zur Hand nehmen, so bemerken wir an den Zahlen, die er angenommen hat, dass er meine beiden Zahlen für unrichtig hält.

Aus Versuchen, die ich oft wiederholt habe, hat sich ergeben, dass, wenn Schwefel in trocknem Sauerstoffgase verbrannt wird, das Volumen des Gases sich nicht ändere, dass es sich aber in schwefligsaures Gas verwandle. Wir wollen daher das specifische Gewicht des schwefligsauren Gases bestimmen. Wir werden dadurch in Stand gesetzt werden, das Atomengewicht des Schwefels mit viel grösserer Genauigkeit zu bestimmen, als durch irgend ein anderes Verfahren. Das specifische Gewicht dieses Gases ist nach Kirwan's Bestimmung 2,265. (Ueber Phlogiston S. 29.) Davy suchte nachher sein specifisches Gewicht auf und fand, dass es 2,1930 sei. Nun ist das Mittel dieser zwei Bestimmungen 2,229. So dass nach diesen alten Bestimmungen das Sauerstoffgas bei seiner Verwandlung in schwefligsaures Gas blos sehr wenig mehr als das Doppelte schwerer wird. Im Sommer 1820 stellte ich eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche über das specifische Gewicht dieses Gases an. Es wurde durch Kochen von Schwefelsäure mit Quecksilber bereitet und enthielt keine bestimmbare Menge fremder Substanz, da es von dem Bleisuperoxyde gänzlich absorbirt wurde. Ich suchte das specifische Gewicht drei Mal nach einander auf und erhielt folgende Resultate:

1ter Versuch	2,2221
2ter Versuch	2,2221
3ter Versuch	2,2223
	6,6665
Mittel =	2,22216.

Nun kann diese Zahl als das genaue Doppelte von dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases betrachtet werden. Denn sie beträgt blos $\frac{1}{74000}$ weniger, eine Differenz, die weit innerhalb der Grenzen der bei solchen kleinen Versuchen unvermeidlichen Irrthümer liegt, da bei derselben der Betrag des gewogenen Gases kaum 50 Gran überstieg. Das aus diesem specifischen Gewichte abgeleitete Atomengewicht des Schwefels ist daher 1,9999 oder nicht $\frac{1}{20000}$ weniger als 2. Es ist gewiss nicht mehr als 2, wie Berzelius aus seinen, wie ich zugebe, mit grosser Sorgfalt angestellten Versuchen

schloss, da diese nicht derselben Genauigkeit fähig sind, als die Bestimmung des specifischen Gewichtes.

So glaube ich hinlänglich bewiesen zu haben, dass das Atomengewicht des Schwefels 2 beträgt, und daher Berzelius's Zahl, und natürlich auch D. Turner's unrichtig sei, da sie die wahre Zahl noch um mehr als ein halb Procent übersteigen.

Es wird von Allen zugegeben, dass der Sauerstoff in Schwefelsäure sich zu dem in schwefeliger Säure wie 3 zu 2 verhält; dass schwefelige Säure aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, und Schwefelsäure aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sei. Daher ist das Gewicht eines Atomes schwefeliger Säure 4, und der Schwefelsäure 5. Berzelius's Zahlen und natürlich auch die des D. Turner's, der dieselben angenommen hat, sind:

Schwefelige Säure, 4,01165
Schwefelsäure, . 5,01165.

Die lange Reihe von Decimalen nach den ganzen Zahlen 4 und 5 entspringt aus einem kleinen Irrthume im Atomengewichte des Schwefels, den ich so eben angegeben habe.

2) Berzelius hat 0,76438 als das Atomengewicht des Kohlenstoffes angenommen, während D. Turner 0,765 als das wahre Atomengewicht betrachtet, indem er sich auf die neuen Analysen vegetabilischer Substanzen verlässt. Nun wollen wir sehen, welches Licht auf den Gegenstand durch eine Kenntniss des specifischen Gewichtes des kohlensauren Gases, das aus Sauerstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt ist, geworfen wird.

Die von Cavendish und Lavoisier erhaltenen Resultate können wir übergehen, weil, obgleich ihre Versuche mit grosser Sorgfalt angestellt wurden, ihre Verfahrungsarten einer gehörigen Genauigkeit nicht fähig waren. Biot und Arago bestimmten das specifische Gewicht dieses Gases im Jahre 1807 zu 1,5196. Berzelius und Dulong nahmen im Jahre 1820 sein specifisches Gewicht zu 1,5245 an. Drei von mir während des Sommers 1820 angestellte Versuche (die mit einander bis zur vierten Decimalstelle übereinstimmten) gaben folgende Resultate:

1ster Versuch . .	1,5266
2ter – . .	1,5268
3ter – . .	1,5268
Mittel .	1,52673.

Die Vorkehrungen, welche ich bei Bereitung des Gases getroffen habe, waren so, dass ich allen Grund zu glauben hatte, dass es fast ganz rein sei. Nun wird beim Verbrennen der Holzkohle in Sauerstoffgas das Volumen des Gases nicht geändert, es wird blos in Kohlensäure verwandelt. Wenn wir das specifische Gewicht des Sauerstoffgases von dem des kohlensauren Gases abziehen, so muss der Rest das Gewicht des mit einem Atome Sauerstoffgas vereinigten Kohlenstoffes sein.

Specifisches Gewicht der Kohlensäure .	1,5267
– – des Sauerstoffgases	1,1111
	0,4156.

Daraus erhellt, dass Kohlensäure zusammengesetzt ist aus:

Sauerstoff .	1,1111 oder 2
Kohlenstoff .	0,4156 oder 0,748.

Es ist einleuchtend, dass das Atomengewicht des Kohlenstoffes nach meinem specifischen Gewichte der Kohlensäure 0,748 beträgt. Wollten wir das specifische Gewicht nach Berzelius's und Dulong's Bestimmung annehmen, so würde das Atomengewicht des Kohlenstoffes blos 0,744 sein. Der Grund, warum Berzelius es so hoch annimmt, nämlich 0,764, ist der, dass er das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zu niedrig setzt. Warum ich das Atom Kohlenstoff 0,75 statt 0,748 annehme, wird sogleich erhellen.

3) Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases wurde zuerst mit Genauigkeit von mir im Jahre 1820 bestimmt. Denn, als Biot und Arago ihre Versuche im Jahre 1807 anstellten, hatte man die Wirkung, welche Feuchtigkeit auf die Veränderung des specifischen Gewichtes der sehr leichten Gase hat, nicht gehörig erkannt, und traf natürlich keine Vorkehrungen dagegen. Meine Resultate mit reinem, trocknem Wasserstoffgase waren folgende:

Erster Versuch . .	0,06954
Zweiter Versuch . .	0,06933
Dritter Versuch . .	0,06933
Mittel .	0,0694 *)

*) Annals of Philosophy XVI, 168.

Berzelius und Dulong stellten während desselben Jahres über diesen Gegenstand Versuche an, und sie geben das specifische Gewicht des reinen, trocknen Wasserstoffgases zu 0,0687 an. Aber durch andere Rücksichten geleitet, nehmen sie 0,0688 als das wahre specifische Gewicht an.

Nun wird von Allen zugegeben, dass Wasser aus einem Volumen Sauerstoffgase und zwei Volumen Wasserstoffgase bestehe. Nehmen wir mein specifisches Gewicht an, so giebt diess für die Bestandtheile des Wassers nach Gewicht:

Sauerstoff . . . 1,1111 oder 1

Wasserstoff . . . 0,0694 + 2 oder 0,1249.

Diese letztere Zahl differirt um weniger als $\frac{1}{1000}$ von 0,125.

Berzelius's und Dulong's specifisches Gewicht des Wasserstoffgases giebt folgende Zusammensetzung des Wassers:

Sauerstoff 1

Wasserstoff . . . . 0,1238.

Aber Berzelius hat aus andern Rücksichten (und giebt so stillschweigend die Genauigkeit seiner specifischen Gewichte auf) 0,124796 (oder die Hälfte derjenigen Zahl, die für dieselbe Sache herauskommt) als das Gewicht eines Atomes Wasserstoff angenommen, während D. Turner meine Zahl, oder 0,125 als das wahre Atomengewicht dieses Körpers annimmt.

Wir wollen jetzt sehen, welche Schlüsse aus den Versuchen gemacht werden können, die in der Absicht angestellt wurden, die Bestandtheile des Wassers durch directe Zusammensetzung zu bestimmen. Bei weitem die genauesten Versuche über diesen Gegenstand sind die von Berzelius und Dulong. Sie liessen einen Strom Wasserstoffgas durch eine mit schwarzem Kupferoxyde angefüllte und durch eine Spirituslampe erhitzte Glasröhre gehen. Das Wasserstoffgas war getrocknet, ehe es das Kupferoxyd erreichte, da es durch eine mit Bruchstücken von geschmolzenen Calciumchlorid angefüllte Röhre geleitet war, und das gebildete Wasser wurde in einer andern Glasröhre gesammelt, die auch mit Bruchstücken von Calciumchlorid angefüllt war. Der Gewichtsverlust, welchen die Glasröhre erlitt, gab die Quantität des gebrauchten Sauerstoffes, während die Zunahme des Gewichtes in der Röhre mit dem

Calciumchlorid die Menge des gebildeten Wassers gab. Das Resultat der Versuche war, dass Wasser zusammengesetzt ist aus:

Sauerstoff . . 889 oder 1
Wasserstoff . . 111 oder 0,12486.

Diese Zahl differirt nicht um ein Tausendtel von der, welche aus dem specifischen Gewichte des Wasserstoffgases, wie es durch meine Versuche bestimmt wurde, geleitet worden ist. Da die Zahl 0,125 allgemein in unserem Lande als das wahre Atomengewicht des Wasserstoffes angenommen wird, so halte ich es für nutzlos noch weitläufiger in den Gegenstand einzugehen, sonst würde es leicht sein zu zeigen, dass die von Berzelius angenommene Zahl von der meinigen um eine Grösse differirt, die gewiss innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Irrthümer liegt, denen dergleichen Versuche unterworfen sind.

4) Wir wollen jetzt sehen, welches das Atomengewicht des Stickstoffes sein muss, wenn es aus dem specifischen Gewichte des Sauerstoff- und Stickstoffgases abgeleitet wird. Ich habe gezeigt, dass das wahre specifische Gewicht des Sauerstoffgases 1,1111 und des Stickstoffgases 0,9722 sei. Nun verhält sich 1,1111 : 0,9722 = 16 : 14. So dass die Gewichte von gleichen Volumen der zwei Gase sich zu einander wie 16 zu 14 verhalten.

Es giebt zwei gasartige Zusammensetzungen von Sauerstoff- und Stickstoffgas, nämlich Salpetergas oder Stickstoffoxyd, wie es jetzt gemeiniglich genannt wird, welches aus 1 Volumen Sauerstoff- und 1 Volumen Stickstoffgas zusammengesetzt ist; und Stickstoffoxydul, welches aus 2 Volumen Stickstoff- und einem Volumen Sauerstoffgas zusammengesetzt ist. Stickstoffoxyd ist nach Gewicht zusammengesetzt aus:

Sauerstoff 1,1111 oder 16 oder 1
Stickstoff 0,9722 oder 14 oder 0,875,

Stickstoffoxydul aus:

Sauerstoff 1,1111 oder 16 oder 1
Stickstoff 0,9722 × 2 oder 28 oder 1,75.

Es giebt daher zwei Zahlen, welche beide das Atom Stickstoff darstellen können, je nachdem wir uns das Stickstoffoxyd oder das Stickstoffoxydul aus einem Atome Sauerstoff mit einem ein-

zigen Atome Stickstoff verbunden denken. Dalton nahm die erste von diesen Zahlen in seiner Originalabhandlung über die Atomentheorie und in seinem Systeme der Chemie an, und seiner Ansicht von dem Gegenstande hat Berzelius beigestimmt, der das Gewicht des Atomes Stickstoff zu 0,88518 annimmt, welche Zahl das wahre Gewicht um beinahe ein Procent übersteigt. D. Wollaston dagegen nahm an, dass Stickstoffoxydul aus einem Atome Sauerstoff und einem Atome Stickstoff zusammengesetzt sei. Ich trat derselben Ansicht bei und D. Turner hat meine Zahl angenommen. Wir setzen das Atom Stickstoff 1,75. Die Beweise für diese zwei Systeme halten sich so völlig das Gleichgewicht, dass es unmöglich ist zu sagen, welche richtig oder welche unrichtig sind. Vielleicht dürfte ich vor Beendigung dieser Abhandlung im Stande sein, einige Betrachtungen an die Hand zu geben, welche die Wagschale auf einer Seite zum Sinken und auf der andern zum Steigen bringen.

Wegen des im vorhergehenden Theile dieser Abhandlung angeführten Beweises halte ich mich für berechtigt zu schliessen, dass die Atomengewichte des Sauerstoffes, Schwefels, Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Stickstoffes folgende sind:

Sauerstoff .	1
Schwefel .	2
Kohlenstoff.	0,75 oder 0,375 oder 1,5
Wasserstoff	0,125 oder 0,0625
Stickstoff .	1,75 oder 0,875.

Das durch Versuche erhaltene Resultat für Wasserstoff ist 0,1249, was weniger als $\frac{1}{1100}$ von 0,125 abweicht, weswegen ich diese Zahl als die wahre annehme. Sie wird allgemein in Grossbritannien und auch von vielen Chemikern des Continentes angenommen. Auch hat sie den grossen Vortheil, dass sie die Atomengewichte der andern einfachen Substanzen zu einfachen Multiplen von den des Wasserstoffes macht.

Da das Atom Schwefel zu Folge des Versuches 1,9999 beträgt, so wird vermuthlich der genaueste Chemiker nicht anstehen zuzugeben, dass die wahre Zahl 2 sei.

Das Atom des Kohlenstoffes beträgt nach dem Versuche 0,748. Da nun Berzelius's Zahl 0,764, und da 0,75 =

0,125 × 6 ist, so nehmen wir unbedenklich 0,75, oder die Hälfte oder das Doppelte davon als die wahre Zahl an.

Die aus der Zusammensetzung der Luft hergeleitete Zahl für das Atom des Stickstoffes ist 1,75 oder 0,875.

Zunächst werden wir untersuchen, in wie weit diese Zahlen von dem specifischen Gewichte der gasartigen Körper unterstützt werden, in die diese Körper als Bestandtheile eingehen.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Zoochemie.

I.

Analyse eines Schlangeneies,

von

Ernst Freiherrn v. Bibra.

In einer in Schweinfurt öffentlich zur Schau gestellten Menagerie, befand sich unter andern Gegenständen auch eine grosse Schlange, von etwa 12 — 15′ Länge, und von einer Dicke, dass sie am dicksten Theile des Körpers, kaum mit beiden Händen umspannt werden konnte. Vom Besitzer ward diess Reptil als Anaconda (boa constrictor) bezeichnet, welches ich indessen bezweifeln möchte. Von mehreren, von dieser Schlange erst vor einigen Tagen gelegten Eiern brachte ich einige käuflich an mich, und benutzte eins derselben zur qualitativen Untersuchung.

Diese Eier hatten eine weiche, weisse, häutige Schale, welche durch den Inhalt des Eies jedoch nicht ganz ausgefüllt wurde, und somit häutig erschien, das beiläufige Volumen von drei Hühnereiern und 1,406 spec. Gewicht. Das zur Untersuchung angewendete Exemplar hatte 160,150 Gr. abs. Gewicht und hatte frisch erhalten gar keinen Geruch. Nach einigen Tagen indessen war ein schwacher fauliger Geruch nicht zu verkennen, welcher indessen durchaus keine Spur von Schwefelwasserstoff zeigte. Das Ei ward nun mit Weingeist besprengt, und nach zwölfstündigem Stehen durch Aufschneiden der Schale geöffnet, und der Inhalt sorgfältig herausgenommen. Die so vom Innern getrennte Schale hatte die Dicke und das Ansehen gewöhnlichen Malerpergamentes, und war ziemlich schwer zu zerreissen. Unter dieser äussern Schale lag das Eierhäutchen, welches ganz das äussere Ansehen jenes der Hühnereier hat-

te, und nur etwas stärker und schwerer zerreissbar war. Es zeigte sich im Verhältniss zum Eigelb weniges Eiweiss, diess hatte jedoch gänzlich das äussere Ansehen des Vogeleiweisses. Der faulige Geruch war gänzlich verschwunden, dagegen ein starker, bedeutend an frische Honigscheiben erinnernder Geruch nicht zu verkennen. Der Dotter war nur sehr schwach hellgelb gefärbt, und zeigte sich faseriger Structur.

Ein Theil des Eiweisses ward nun mit reinem destillirtem Wasser vermischt, und nach gehörigem Schütteln mit verschiedenen Reagentien in Berührung gebracht. Es gab genau dieselben Reactionen wie Vogeleiweiss. Z. B.

Essigsaures Blei: starker weisser Niederschlag.

Salzsaures Zinn: weisser Niederschlag.

Salpetersaures Silber: geringe weisse Färbung, dann röthliche, und Spuren von Chlorsilber.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: grauer Niederschlag.

Salpetersaures Kupfer: hellgrüner Niederschlag.

Ein anderer Theil des Eiweisses ward verkohlt, und zeigte in der rückständigen Asche Spuren von Natron und Phosphorsäure. Die Producte der Destillation, bei denen jedoch kohlensaures Ammoniak, so wie brandiges Thieröl sich deutlich zeigten, wurden nicht weiter untersucht.

Ein dritter Theil dieses Eiweisses ward nun mit dem Dotter zugleich in Wasser gelöst; es gerann alsbald leicht, und war ohne Mühe von dem ebenfalls geronnenen Dotter zu trennen. Auf dem hierzu verwendeten destillirten Wasser schwammen grosse Tropfen Eieröls, das Wasser selbst aber war durchaus nicht durch Filtriren zu klären, man mochte diese Operation auch noch so oft wiederholen, und die dichtesten Filter anwenden. Hühnereiweisswasser hingegen, obgleich es auch nicht ganz klar gebracht werden konnte, zeigte doch offenbar mehr Neigung hierzu. Indessen verhielt sich diess, vom *geronnenen* Eiweiss abfiltrirte Wasser auf dieselbe Art gegen verschiedene angewandte Reagentien, wie das auf dieselbe Art behandelte Hühnereiweiss, mit Ausnahme folgender Fälle, bei denen jedoch auch meist Aehnlichkeiten Statt fanden.

Die Menge Schlangeneiereiweiss so wie Hühnereiereiweiss war dieselbe, eben so die zum Kochen angewandte Menge Wassers. Das Eiweiss wurde mit diesen Reagentien erwärmt.

Schlangeneiereiweiss.	*Hühnereiereiweiss.*
Salpetersäure.	
Die Flüssigkeit wurde schwach grünlich gefärbt.	Klärte die Flüssigkeit, geringer röthlich schimmernder Niederschlag.
Schwefelsäure.	
Schöne rosenfarbne Färbung.	Schwach röthlich.
Chlorwasserstoffsäure.	
Schwach röthlicher, geringer Niederschlag.	Weisslicher Niederschlag.
Aetzkalilauge.	
Grünlicher flockiger Niederschlag.	Geringer flockiger Niederschlag.

Es wurden nun 60 Gr. des Dotters durch Rösten und nachheriges Auspressen zwischen erwärmten Platten zur Oelausscheidung verwendet, und auf diese Weise 10,30 Oel erhalten. Da schon früher bei Behandlung des Eies mit kochendem Wasser sich Tropfen dieses Oels abgesondert, erscheint der Oelgehalt dieses Eigelbes bedeutender, als jenes der Vogeleier.

Das auf diese Art erhaltene Oel hatte ganz den Geruch und Geschmack gewöhnlichen Eieröls, erschien jedoch fast ungefärbt. Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hatten keine Wirkung auf das Oel, eben so wenig schien kalter Alkohol besonders einzuwirken. Schwefelsäure färbte es *roth*. Aetzkali bildete wenige Flocken.

Es wurde nun beiläufig mit der sechsfachen Menge destillirten Wassers gemengt, und eben so wie Gegenproben von Hühnereieröl mit verschiedenen Reagentien zusammen gebracht. Nach Zusammenmischung der Probeflüssigkeit ward dieselbe jedes Mal stark geschüttelt, um die Vereinigung besser zu befördern.

Die Proben verhielten sich wie folgt:

Schlangeneieröl.	*Hühnereieröl.*
Salpetersäure.	
	Entfärbte das Oel, so dass es das Ansehen des Schlangeneieröls bekam.
Schwefelsäure.	
Färbte die Flüssigkeit und das oben stehende Oel roth.	

Schlangeneieröl.	*Hühnereieröl.*
Chlorwasserstoffsäure.	
Aetzkalilauge.	
Zersetzung des Oels und obenauf schwimmende weisse Flokken.	Geringere Zersetzung und wenigere Flocken.
Aetzammoniak.	
Dieselben Erscheinungen, nur in geringerem Maassstabe.	Ebenfalls noch geringere Flokkenausscheidung.
Kohlensaures Kali.	
Das Oel, bis auf geringe Spuren, gänzlich zersetzt, die Flüssigkeit trübe, obenauf schwimmende Flocken.	Geringere Trübung, wenigere obenauf schwimmende Flocken, viel unzersetztes Oel.
Essigsaures Blei.	
Sehr geringe Trübung.	
Kupferammoniak.	
Blauer flockiger Niederschlag.	Desgleichen.
Schwefelwasserstoffammoniak.	
Flockiger gelber Niederschlag, die Flüssigkeit helle, wenige Spuren unzersetzten Oels.	Die Flüssigkeit trübe und gelb, geringe Flocken und mehr unzersetztes Oel.
Gallus (weinigöliger Auszug).	
Die Flüssigkeit schwach weiss getrübt, kaum merkliche Abnahme des Oels.	
Salzsaures Gold.	
	Das Oel entfärbt.
Kleesaures Ammoniak.	
Geringe Flocken, viel unzersetztes Oel.	Desgleichen.

Chlorbarium, salpetersaures Silber, kleesaures und hydrojodsaures Kali, so wie verschiedene andere Salzlösungen, waren auf beide Flüssigkeiten ohne Wirkung.

Die oben erwähnte häutige Schale des Eies ward jetzt mit einigen Säuren und Alkalien behandelt, und nachstehende Resultate erhalten:

Concentrirte Salpetersäure: Schale und Flüssigkeit, fast im Augenblicke des Zusammenbringens intensiv roth gefärbt,

zugleich ziemlich reichliche Entwickelung von Stickgas und Kohlensäure. Nach Verlauf von einigen Stunden verlor sich die rothe Färbung und ging in die gelbe Farbe über. Diese Flüssigkeit wurde von schwefelsaurem Kupfer und Eisen braun gefärbt, und zugleich wiederum Flocken von derselben Farbe niedergeschlagen. Die Substanz löste sich indessen auch bei 14tägiger Einwirkung der Säure nicht ganz auf.

Concentrirte Salpetersäure (bis zum Kochen erhitzt): Dieselben Erscheinungen von Gasentwickelung und rother Färbung, wie bei kalter Salpetersäure. Die rothe Farbe ging indessen, unter fortwährender Gasentwickelung, bald in die gelbe über. Die Substanz löste sich gänzlich und färbte die Flüssigkeit intensiv gelb. Diese ward nach dem Erkalten filtrirt. Auf dem Filter blieb äusserst wenig einer fettigen Substanz zurück, das Filtrat war helle. Es ward nun mit Ammoniak neutralisirt, worauf sich die Flüssigkeit dunkler färbte, und etwas trübe wurde. Mit doppeltkleesaurem Kali behandelt, und durch 24 Stunden der Ruhe überlassen, hatte sich kleesaurer Kalk abgesetzt, welcher filtrirt und im Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht, und sodann gewogen ward. Der so erhaltene kohlensaure Kalk ward mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, getrocknet, nochmals geglüht und gewogen. Da diese Wägung mit der früheren übereinstimmte, war die erhaltene Menge des kohlensauren Kalkes als die richtige anzusehen. Es ward nun eine frische Menge der Schale, 1 Gr., abgewogen, und genau auf die so angegebene Art behandelt, und so 0,091 kohlensaurer Kalk erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure: Geringe Gasentwickelung, die Schale ward bräunlich, eben so die Säure. Nach längerem Beisammensein blieb ein Theil der Schale als klebriger dunkler Rückstand. In der Flüssigkeit wurden durch schwefelsaures Kupfer und Eisen und salzsaures Zinn braune Flocken niedergeschlagen.

Concentrirte erhitzte Schwefelsäure: Verkohlte die ganze Substanz bis auf einen nicht sehr voluminösen gallertartigen Rückstand.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure: Zeigte dieselben Wirkungen wie Schwefel- und Salpetersäure.

Ammoniak: War, geringes Aufschwellen der Substanz abgerechnet, ohne Wirkung.

Aetzkali: Schwellen und Bräunen der Substanz.

Aetzkali (erhitzt): Schnell gelöst bis auf einen graubraunen flockigen Rückstand.

Das dicht unter der Schale liegende Eierhäutchen verhielt sich wie diese selbst.

Es scheint mithin diese Eierschale aus thierischem Faserstoff und Kalk, meist wahrscheinlich kohlensaurem, zu bestehen, Eiweiss und Gelbes aber mit den Vogeleiern ziemlich dieselbe Zusammensetzung zu haben, mit dem Unterschied des grösseren Dotters und ergiebigerer Ausbeute an ungefärbtem Eieröl. Merkwürdig erschien mir noch die intensiv rothe Färbung, welche Schwefelsäure am Eierweiss und Oel, so wie Salpetersäure an der Schale hervorbrachte.

II.

Chemische Untersuchung eines Leberconcrements,

von

G. Schübler und Vit. Paul Michel.

(Aus einer noch unter dem Präsidio Schübler's vertheidigten Inauguraldissertation. Tübingen bei Bähr 1832.)

Herr Oberamtsarzt Dr. Härlin in Nürtingen fand in der Leber einer menschlichen Leiche, in einem sogenannten tumore cystico, eine mennigrothe fettige Substanz, welche er bei der Versammlung des Würtembergischen ärztlichen Vereins zu Tübingen, am 10. Sept. 1832 vorzeigte, und welche Herrn Prof. Dr. Sigwart zur Untersuchung übergeben wurde.

Ich lege hier die Erzählung der Versuche, welche wir damit angestellt haben, und der erhaltenen Resultate der öffentlichen Prüfung vor, da nicht nur diese Resultate unerwartete waren, sondern auch zu vermuthen ist, dass ähnliche Fälle wegen Mangel an Untersuchungen bisher misskannt worden sind. Das Vorkommen dieser Substanz in der Leber ist auf jeden Fall eine sehr grosse Seltenheit, und es schien von Wichtigkeit, ihre Natur zu erforschen. Der einzige uns bekannte, vielleicht hierher gehörige Fall findet sich in Meckel's Ar-

chiv für die Physiologie I. 1. 1815. S. 432. Meckel fand in sogenannten weissen Leberknoten in der Leiche einer Frau in einer gleichförmigen, weissen oder gelblichen Substanz als Kern, oder zwischen derselben in concentrischen Lagen eine blutrothe Substanz, die er für Cruor hielt, die aber wohl auch etwas anderes gewesen sein kann. Auch bei der Betrachtung der von Herrn Dr. Härlin vorgelegten, und von uns untersuchten rothen Substanz drängte sich einigen der Gedanke auf, dass sie Cruor sein möchte; andere stellten die Meinung auf, die rothe Farbe rühre von Purpursäure her. Wir fanden, wie sich aus folgenden Versuchen näher ergeben wird, eine Modification des Farbstoffs der Galle und ein verseifbares Fett, mit einem kleinen Antheile von braunem Harze und von phosphorsaurem Kalk.

Die zu untersuchende Substanz war feurig mennigroth, röthlichgelb abfärbend, fest, pulverig, fettig anzufühlen, geschmack- und geruchlos, spec. schwerer als Wasser. Beim Erhitzen in einem Porcellainschälchen wurde sie ohne zu schmelzen und ohne sich zu entzünden, unter Entwickelung eines gelblichen, Lackmus röthenden Dampfes, mit Beibehaltung ihres Umfanges, in eine bleigraue, metallglänzende Kohle verwandelt, welche vom Magnet nicht angezogen wurde.

An der Lichtflamme liess sie sich entzünden, und brannte mit derselben Farbe, wie die Flamme eines Talglichts, wobei sie sich sehr aufblähte, und unter der Flamme einen gelblichen Dampf entwickelte. Es blieb eine sehr voluminöse Kohle zurück.

Wasser zeigte keine Einwirkung darauf; sie wurde mit 2000 Wasser längere Zeit gekocht, das Wasser abfiltrirt und abgedampft. Es hinterliess kaum eine Spur von einer braunen Substanz. Die rothe Substanz hatte eine etwas dunklere, minder feurige Farbe angenommen, und zeigte eine geringe Gewichtszunahme.

Kalter Alkohol von 40° B. stellte die Farbe wieder her, und hinterliess beim Abdampfen ein wenig einer zähen, mit Wasser nicht mischbaren, braunen harzigen Materie.

Siedender Alkohol gab eine citronengelbe Auflösung, welche beim Erkalten klar blieb und beim Verdunsten keine Spur von Krystallisation zeigte. Beim Abdampfen im Sandbade wurde die Flüssigkeit zuletzt grün, und endlich ein grünlichgelber,

schmieriger und fettiger, mit Wasser nicht mischbarer, geruch- und geschmackloser Rückstand erhalten. Weder die Auflösung, noch der Rückstand zeigte eine Wirkung auf gefärbte Papiere. Die mit Alkohol behandelte Substanz zeigte noch ihre vorige Farbe, aber etwas über $\frac{1}{3}$ Gewichtsverlust.

Schwefeläther bildete mit der rothen Substanz sogleich ein gelbrothes Gemenge, später bildete sich ein rother Satz, über welchem eine klare, gelbe Flüssigkeit stand. Durch wiederholte Behandlung mit Aether, bis derselbe sich nicht mehr auffallend färbte, wurde gegen $\frac{1}{4}$ der Masse aufgelöst. Der Aether hinterliess beim freiwilligen Verdunsten eine fettglänzende, in Farbe und Consistenz dem Ohrenschmalz ähnliche Materie, welche in mässiger Wärme flüssig wurde, in der Kälte butterartig erstarrte; sie färbte siedenden Alkohol gelb und löste sich vollständig in einer Auflösung von Aetzkali in Alkohol bei ganz gelinder Wärme. Die Lösung liess beim Abdampfen eine pomeranzenfarbige Seife zurück, die sich in Wasser leicht zu einer opalisirenden Flüssigkeit auflöste, welche durch Salzsäure milchig wurde, und mit Gipsauflösung wie gemeine Seife gerann.

Die rothe Farbe der mit Aether behandelten rothen Substanz war ganz unverändert. Kalter Weingeist von 28° B. zog noch ein wenig einer braunen, mit Wasser nicht ganz mischbaren Materie aus. Das bräunlich gefärbte und geschmacklose Masse zeigte keine Wirkung auf Bleizucker-Auflösung, noch auf andere Reagentien.

Die nach dieser Behandlung übrige rothe Substanz gab mit siedendem Alkohol von 40° eine röthlich blassgelbe Auflösung, die beim Abdampfen zuletzt dunkelgrün wurde, und ein wenig grasgrünen, durchaus nicht fettigen Rückstand gab. Die rothe Substanz zeigte noch ihre vorige Farbe und keine bemerkliche Gewichtsveränderung.

Kochendes Wasser zeigte keine Einwirkung darauf. Das Gewicht derselben verminderte sich nicht, und das Wasser hinterliess beim Abdampfen blos eine Spur einer grünbraunen Materie.

In Terpenthinöl gebracht gab die rothe Substanz eine Mischung, die sich in vielen Stunden nicht aufhellte. Nach längerer Zeit sonderte sich jedoch das Terpenthinöl von dem ro-

then Satze ab. Es war nach dem Abgiessen und Filtriren bräunlich gefärbt. Beim Erhitzen wurde es grünlich, und liess zuletzt eine gelbbraune, harzige Substanz zurück, die sich in kaltem Alkohol mit röthlich blassgelber Farbe auflöste. Durch Wasser wurde diese Auflösung milchig. Mit concentrirter Schwefelsäure und mit Aetzammoniak-Flüssigkeit behielt sie Klarheit und Farbe.

In Mohnöl sank die Substanz unter; beim Erwärmen zertheilte sie sich darin, und bildete eine gleichförmige, trübe, pomeranzenfarbene Mischung, in der sich erst nach langer Zeit ein rother Satz bildete, über welchem sich das Oel bräunlich gefärbt und trüb absetzte.

Chlor, in Gasform sowohl, als in Wasser aufgelöst, zeigte keine Einwirkung auf die rothe Farbe. Nach mehreren Wochen schien sie etwas blasser. Auch an den Polen der Volta'schen Säule zeigte sich keine Veränderung.

Von concentrirter Salpetersäure wurde die rothe Substanz ohne Gasentwickelung auf der Oberfläche dunkelbraun, und es bildete sich eine röthlichbraune Auflösung. Beim Erhitzen im Sandbade wurde die Substanz mit Entwickelung vieler Blasen vollends aufgelöst. Die Auflösung schien anfangs grün zu werden, war zuletzt orangegelb und gab endlich einen pomeranzengelben Rückstand von harziger Consistenz; dieser war herb und bitter, röthete Lackmuspapier, löste sich in Alkohol, Wasser und Essigsäure mit gelber, in Ammoniak mit gelbbrauner Farbe auf. Etwas davon, in den glühenden Platintiegel gebracht, entzündete sich und verbrannte mit lebhafter Flamme, aber ohne Verpuffung. Von Vitriolöl wurde die rothe Substanz augenblicklich auf der Oberfläche schwarzbraun, und es bildete sich ein blaugrünes, dunkles Gemische, welches bei der Verdünnung mit Wasser eine grünblaue Flüssigkeit gab, worin viele dunkle Theilchen. Diese Flüssigkeit wurde filtrirt, wodurch das Filter wie mit Berlinerblau gefärbt wurde, während die durchlaufende Flüssigkeit eine blass bläulichgrüne Farbe zeigte. Das Blau wurde auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet. Es sah ganz wie Berlinerblau aus. Alkohol von 40° B. wurde davon sogleich grünblau gefärbt; concentrirte Essigsäure färbte sich schnell dunkelgrünblau, welche Farbe durch im Uebermaas zugesetztes Kali in die gelbgrüne verän-

dert wurde. Ammoniak färbte sich augenblicklich schön dunkelgrün, concentrirte Salzsäure langsamer blaugrün.

Um mehrere Versuche über die blaue Substanz anzustellen, wurde die Behandlung der rothen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure, später mit frischer Schwefelsäure wiederholt. Allein dieses Mal entstand eine braunrothe Mischung. Der Luft ausgesetzt, wurde sie dunkelgrün, bei der Verdünnung mit Wasser gelbgrün, am andern Tage schön blau, bei der Verdünnung mit Wasser aber grün mit Flöckchen, welche Farbe durch Chlor augenblicklich zerstört, von Salpetersäure in Roth umgewandelt wurde, am dritten Tage noch blau mit Flöckchen, beim Verdünnen schwach blau, etwas röthlichgrau. Die verdünnte Flüssigkeit färbte das Filter bläulichröthlichgrau. Von dem so gefärbten Papier wurde Alkohol rosenroth, Essigsäure bläulich rosenroth, Salzsäure schwach bräunlich, Aetzkaliflüssigkeit braun, Aetz-Ammoniak braunroth gefärbt. Eine Auflösung von salzsaurem Baryt in viel Wasser wurde durch die weingeistige Auflösung nicht gefällt.

Die rothe Substanz wurde mit concentrirter Schwefelsäure im Platin-Tiegel erhitzt, wobei sich graue Dämpfe entwickelten. Nach einiger Zeit wurde Wasser zugesetzt und ein röthlichbraunes Gemisch erhalten, das auf dem Filter eine braunschwarze Materie zurückliess, während eine beinahe farblose Flüssigkeit durchlief; die braune Materie löste sich nicht in Alkohol auf, aber in ätzendem Ammoniak mit brauner Farbe. Die mit Essigsäure neutralisirte ammoniakalische Auflösung gab mit Bleizucker-Auflösung keinen Niederschlag.

Salzsäure und Essigsäure zeigten in Zeit von mehreren Tagen keine bemerkliche Einwirkung auf die rothe Substanz. Im Sandbade wurde die Salzsäure grünlich gefärbt. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und etwas davon abgegossen; blausaures Kali und andere Reagentien zeigten keine Spur von Eisen an. Die übrige Flüssigkeit wurde filtrirt und abgedampft, sie war beinahe farblos, wurde beim Abdampfen grünlich und gab sehr wenig braunen Rückstand, der mit Salpetersäure erhitzt, gelblichweiss wurde. Wasser bildete damit eine gelbliche Auflösung, welche Lackmus kaum röthete; sie trübte sich mit Ammoniak langsam, mit kleesaurem Ammoniak

und mit Bleizucker sogleich, aber schwach. Durch dieses Verhalten wird eine Spur von phosphorsaurem Kalk angezeigt.

Concentrirte Essigsäure verhielt sich wie Salzsäure, sie gab beim Verdampfen einen grasgrünen Rückstand, der sich in Alkohol mit grasgrüner Farbe auflöste; Hydrothionsäure zeigte in langer Zeit nicht die geringste Einwirkung.

Mit Aetzammoniak-Flüssigkeit eingeschlossen und ganz vor dem Zutritt der Luft verwahrt, gab die rothe Substanz eine saftgelbrothe, später dunkelrothbraune, endlich dunkelbraune Auflösung, wobei nur ein Minimum unaufgelöst blieb. Ein Theil dieser Auflösung wurde im Sandbade abgedampft. In dünner Lage sah sie auf dem Porcellain gelb aus und liess auch einen eben so gefärbten Ueberzug zurück. Sie wurde aber bald dunkelgrün und diese grüne Flüssigkeit gab einen grünen Rückstand. Während des Abdampfens bildeten sich Häutchen, die erst grün erschienen, dann roth wurden. Auch zeigte sich auf der Schale innerhalb eines grünen Ringes ein rother Rückstand. Wasser färbte sich mit dem Rückstande grünlich. Alkohol, damit umgerührt, gab ein grünes, trübes Gemische, worin sich bald ein röthlich-gelber Satz bildete. Chlor zerstörte die grüne Farbe augenblicklich, hatte aber keine Wirkung auf den röthlich-gelben Satz.

Die ammoniakalische Auflösung gab mit Essigsäure grasgrüne Flocken, ebenso mit concentrirter Schwefelsäure; unter der grünen Schichte war eine blaue, unter dieser eine violette und zu unterst eine bräunliche; letztere war Schwefelsäure.

Bei einem andern Versuche bildete die rothe Substanz mit Ammoniak an freier Luft schnell eine zuerst gelbe, dann lebhaft rothe Auflösung, die nach einigen Stunden mehr braun, später grünbraun, am andern Tage grasgrün wurde.

Ein Theil von der frischen ammoniakalischen Auflösung gab durch Verdunstung in einem Porcellain-Schälchen einen braungelben Rückstand, der sich in Wasser nicht auflöste, mit Aetzkali keine Spur von Ammoniak entwickelte. Mit Salzsäure gab die rothe Auflösung pomeranzengelbe Flöckchen, während die Flüssigkeit lebhaft gelb gefärbt blieb; sie wurde an der Luft später grüngelb, und der Niederschlag nahm eine grasgrüne Farbe an. Chlor zeigte keine Wirkung auf die Farbe

der gelben und rothen Ammoniak-Auflösung. Die an der Luft grün gewordene ammoniakalische Auflösung gab durch Verdunsten einen gelbgrünen Rückstand, der mit Aetzkali kein Ammoniak entwickelte.

Mit Aetzkaliflüssigkeit eingeschlossen bildete die rothe Substanz etwas langsam zuerst eine trübe, rothgelbe Mischung, dann eine gelbbraune, nur zu oberst etwas grünliche Auflösung. Sehr wenig blieb unaufgelöst und erschien auf dem Filter wie zerriebene rothe Substanz. Die filtrirte Flüssigkeit war bräunlich goldgelb. Sie wurde durch Zusatz von Essigsäure mehr grünlichgelb unter Abscheidung bräunlichgelber Flöckchen. Concentrirte Schwefelsäure gab damit eine grüne Mischung, durch mehr Schwefelsäure wurde sie blau mit Flöckchen, durch noch mehr hell und violett, durch noch mehr gelb. Von Salpetersäure wurde sie dunkelgrün gefärbt unter Entstehung grüner Flöckchen, die bald blau wurden; auf Zusatz von noch mehr Salpetersäure wurde die Flüssigkeit blauroth, später bräunlichroth, endlich röthlichgelb. Mit Alaun und Bleizucker gab die alkalische Auflösung keine anderen Niederschläge, als Kaliauflösung für sich allein. Die filtrirte kalische Lösung wurde eines Theils in ein Fläschchen eingeschlossen, andern Theils in einem offenen Gefässe der Luft ausgesetzt. Am andern Tage war der letztere Theil grasgrün, der erstere dagegen noch unverändert gelbbraun; die grasgrüne Flüssigkeit gab mit Salzsäure dunkelgrüne Flocken in einer beinahe farblosen Flüssigkeit; die grünen Flocken lösten sich in Ammoniak mit grasgrüner Farbe. Bei der Vermischung der alkalischen Flüssigkeiten mit Säuren entwickelte sich keine Spur von Schwefel-Wasserstoff; geschah die Vermischung in einem Gläschen mit engem Halse, über dem sich ein mit Bleizuckerauflösung getränktes Papier befand, so zeigte sich keine Veränderung.

Auch an freier Luft bildete die rothe Substanz mit Aetzkali-Flüssigkeit anfangs eine gelbbraune Auflösung. Später gieng die Farbe in die grasgrüne über. Sie wurde jetzt durch Salzsäure gefällt, und ein grasgrüner, flockiger Niederschlag erhalten, von welchem die beinahe farblose Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Das Filtrirpapier, worauf sich der wohl ausgewaschene und getrocknete, dunkelgrüne Niederschlag befand, wurde durch Chlor, worin Curcumapapier schnell entfärbt wurde, erst nach

vielen Tagen entfärbt; mit hydrothionsaurem Wasser eingeschlossen, wurde es rothbraun, jedoch nicht roth. Von Salpetersäure wurde es braunroth, und die Säure färbte sich bräunlich rosenroth; concentrirte Schwefelsäure löste die grüne Materie mit schön smaragdgrüner Farbe auf. Essigsäure färbte sich grün; Aetzammoniak- und Aetzkali-Flüssigkeit gelbgrün. Alkohol färbte sich grün, vorzüglich der stärkere. Chlor zerstörte die grüne Farbe der weingeistigen Auflösung augenblicklich. Auch Aether färbte sich grün, und gab durch Verdunsten einen grünen Rückstand.

In siedender Aetzkali-Flüssigkeit wurde die rothe Substanz schnell und vollständig aufgelöst. Die Auflösung war dunkel kastanienbraun. Essigsäure im Uebermaas färbte die Auflösung gelb. Es wurde nun nur so viel Essigsäure dazu gesetzt, dass Lackmuspapier schwach geröthet wurde; hierdurch wurde ein moosähnlicher, gelbgrüner, sehr voluminöser Niederschlag bewirkt in einer grünlich blassgelben Flüssigkeit. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Essigsäure wurde von demselben grün gefärbt, Salzsäure zeigte in der Kälte keine Einwirkung, in der Wärme wenig, doch wurde die Flüssigkeit zuletzt bläulichgrün und gab einen grünen Rückstand, der sich in Alkohol leicht mit grüner Farbe auflöste. Concentrirte Schwefelsäure löste die grüne Materie augenblicklich mit smaragdgrüner Farbe auf. Salpetersäure färbte die grüne Materie braun, und gab mit derselben im Sandbade unter Entwickelung von Bläschen eine braungelbe Auflösung, die beim Abdampfen einen eben so gefärbten Rückstand gab; dieser war geschmacklos, löste sich in Wasser auf, und reagirte weder auf Pflanzenfarben noch auf Kalkwasser. Ammoniak bildete mit der grünen Materie augenblicklich eine gelbbraune Auflösung, aus welcher durch Essigsäure bräunlich gelbe Flöckchen gefällt wurden. Alkohol von 40° wurde davon schon in der Kälte grün, und gab in mässiger Wärme damit eine smaragdgrüne Flüssigkeit, welche Lackmus nicht röthete, und mit weingeistiger Bleizuckerauflösung keine Veränderung zeigte. Endlich wurde die mit Aether, Alkohol und Wasser behandelte rothe Substanz mit verdünnter Salzsäure im Sandbade digerirt, um mit dem möglichst rein dargestellten Farbstoff noch weitere Versuche anzustellen. Aber wi-

der Erwarten veränderte sich die rothe Farbe in die rothbraune, indem die Salzsäure nach Absonderung der fetten Materie kräftiger einzuwirken schien, und Weingeist von 28° B., womit die rothbraune Masse auf dem Filter nach Abdampfen der salzsäuerlichen Flüssigkeit und Auswaschen mit Wasser übergossen wurde, lief zu unserem Erstaunen als eine schön smaragdgrüne Flüssigkeit durch. Diese Flüssigkeit röthete Lackmus nicht, gab aber mit Silberauflösung einen schmuzig grünen Niederschlag, welcher sich bald rothbraun färbte, und auf Zusatz von Salpetersäure röthlichweiss und ganz dem Chlorsilber gleich wurde. Bei wiederholtem Auswaschen mit Weingeist lief zuletzt nur eine blassgrüne Flüssigkeit durch, aber der Rückstand behielt seine braunrothe Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure gab damit eine blutrothe Auflösung, worin Wasser einen dunkelgrünen Niederschlag bewirkte, der sich in Aetzkali und Aetzammoniak mit grasgrüner, in concentrirter Schwefelsäure mit bläulich grüner, in Salpetersäure mit braunrother, in Alkohol langsam mit zuerst grünlich blassbrauner, dann lebhaft grüner Farbe, auch etwas in Aether auflöste. Die Auflösung in Alkohol reagirte nicht auf Lackmuspapier, und gab mit wässeriger Auflösung von Chlorbaryum keine Trübung.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich, dass die rothe Substanz hauptsächlich aus einem rothen Farbstoff, welcher dem Gewichte nach beinahe $^3/_4$ vom Ganzen beträgt, und aus einem verseifbaren Fett, welches $^1/_4$ vom Ganzen beträgt, bestehe, und ausserdem Spuren von einem in kaltem Alkohol von 40° und in Terpenthinöl auflöslichen braunen Harze, von einer in Wasser und Weingeist von 28° auflöslichen braunen Materie und von phosphorsaurem Kalk enthalte.

Die fette Materie ist gelb, in mässiger Wärme flüssig, in der Kälte fest, von Schmalzconsistenz, und bildet mit Kali eine pomeranzengelbe, in Wasser und Weingeist auflösliche Seife. Vielleicht hängt ihre Farbe von einem Antheil an dem rothen Farbstoff ab.

Der rothe, gelb abfärbende Farbstoff besitzt folgende Eigenschaften:

1) Er ist fest, pulverig, geschmack- und geruchlos, schwerer als Wasser, nicht schmelzbar, wird in der Hitze verkohlt.

2) Er wird von Chlor nicht merklich angegriffen, eben so wenig von Schwefelwasserstoff verändert.

3) Er wird von Wasser, Alkohol, besonders kaltem, Aether und Oelen wenig oder gar nicht angegriffen. Doch löst sich ein wenig in siedendem Alkohol, auch eine Spur in Terpenthinöl auf. Auch scheint das siedende Wasser nach Entfernung der fetten Materie eine Spur davon aufzunehmen.

4) Salzsäure und Essigsäure zeigen in der Kälte keine Einwirkung auf den noch mit der fetten Materie vereinigten Farbstoff; in der Wärme und unter dem Zutritt der Luft lösen sie ein wenig mit grüner Farbe auf. Nach Entfernung der fetten Materie verbindet sich die Salzsäure mit dem (durch Einwirkung der Luft veränderten) Pigment zu einer neutralen, in Alkohol mit grüner Farbe auflöslichen Verbindung.

5) Mit concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure giebt er braunrothe und rothbraune Gemische. Das schwefelsaure Gemisch wird durch die Einwirkung der Luft erst grün, dann blau, dann röthlichblau. Wasser bewirkt darin einen grünen, blauen oder violetten Niederschlag, welcher keine Schwefelsäure enthält, und sich in Alkohol, Säuren und Alkalien auflöst.

6) Er löst sich leicht in Aetzammoniak- und Aetzkaliflüssigkeit zu gelbbraunen oder braunrothen Auflösungen, welche mit Säuren einen bräunlich- oder röthlichgelben Niederschlag geben. Diese Auflösungen werden durch die Einwirkung der Luft grün, durch Einwirkung von Salpetersäure oder von concentrirter Schwefelsäure grün, dann blau, dann violett gefärbt. Nachdem die Auflösungen durch die Einwirkung der Luft grün gefärbt worden, gaben sie mit Salzsäure oder Essigsäure einen grünen Niederschlag, der sich in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit grüner Farbe auflöst, ausgenommen Salpetersäure, welche damit eine bräunlich-rosenrothe Auflösung bildet. Durch Chlor wird das Grün zerstört und zwar augenblicklich, wenn es in Alkohol aufgelöst ist; durch Schwefelwasserstoff wird es auf Rothbraun zurückgeführt.

Vergleichen wir die Eigenschaften dieses Farbstoffs mit denen des Farbstoffs der Galle und der Gallensteine, so finden wir die grösste Uebereinstimmung.

Der Farbstoff, aus welchem die Gallenblasensteine der Och-

sen bestehen, und welcher sich fast in allen Gallenblasensteinen der Menschen findet, besitzt nach Thénard folgende Eigenschaften.

Er ist fest, pulverig, geschmack- und geruchlos, schwerer als Wasser. In der Hitze wird er zersetzt und verkohlt (vgl. die Eigenschaften 1. unseres Farbstoffs).

Er ist unauflöslich in Wasser, Alkohol und Oelen (vergleiche 3.).

Er löst sich in Alkalien auf, und wird aus diesen Auflösungen durch Säuren in grünlichbraunen Flocken gefällt (vergl. 6.).

Salzsäure wirkt kaum darauf, er löst sich darin nicht oder sehr wenig auf, färbt sich aber schön grün (vgl. 4.).

Alle diese Eigenschaften stimmen fast ganz mit denen des rothen Farbstoffs überein.

Gmelin, Prof. zu Heidelberg, führt von dem Farbstoff der Galle und Gallensteine folgende Eigenschaften an.

Er ist geschmack- und geruchlos, nicht schmelzbar (vergleiche 1.).

Er löst sich nicht in Wasser und sehr wenig in kochendem absolutem Alkohol (vergl. 3.).

Er löst sich nicht in den denselben nicht zersetzenden Säuren, verwandelt sich aber bei Gegenwart von freier Säure oder Alkali unter Absorption von Sauerstoff in Grün (vergleiche 4.).

Er löst sich in Aetzammmoniak und wässerigem Kali mit gelber oder brauner Farbe, welche an der Luft in die grüne übergeht.

Er wird durch Säuren in grünen Flocken gefällt, die sich in Ammoniak mit grasgrüner, in concentrirter Salzsäure mit smaragdgrüner, in Salpetersäure mit blassrother, bald gelb werdender Farbe auflösen (vergl. 6.).

Die Auflösungen in Aetzkali und alle Arten von Galle werden durch Salpetersäure erst grün, dann blau, dann violett gefärbt.

Vitriolöl färbt die Auflösung nach Chevreul erst gelb, dann grün, dann blau (vergl. 5. u. 6.).

Die hier erwähnten Eigenschaften stellen die Uebereinstim-

mung des rothen Farbstoffs mit dem Farbstoff der Galle und der Gallensteine noch mehr heraus.

Einige Versuche, die wir mit dem rothbraunen Pigment eines menschlichen Gallenblasensteins, welcher grösstentheils aus Cholesterine bestand, anstellten, gaben dasselbe Resultat.

Es färbte bräunlichgelb ab, war geruch- und geschmacklos, verkohlte sich in der Hitze ohne zu schmelzen und ohne Flamme, färbte siedenden Alkohol blassgelb, wurde in Berührung mit Salzsäure an der Luft mit der Zeit grün und gab eine grünliche Auflösung, löste sich in Aetzammoniak und leichter in Aetzkaliflüssigkeit, in letzterer mit bräunlichgelber Farbe, welche an der Luft in die grüne überging, und gab in dieser Auflösung mit Salzsäure einen Niederschlag, der unter dem Zutritt der Luft nach einiger Zeit grün wurde, und sich alsdann in Alkohol reichlich mit grasgrüner Farbe auflöste. Mit concentrirter Schwefelsäure gab der braune Farbstoff sogleich eine grasgrüne Mischung, welche bald darauf eine blaugrüne Farbe annahm, und woraus Wasser grüne Flocken fällte. Concentrirte Salpetersäure gab damit eine anfangs blassrothe und dann röthlichbraune Auflösung, die durch Verdünnung mit Wasser bräunlichgelb wurde, ohne dass ein Niederschlag erfolgte.

Die Hauptverschiedenheiten zwischen dem rothen Farbstoff und dem Farbstoff der Galle und der Gallensteine sind:

Einmal die feurigrothe Farbe, welche indessen durch die chemische Einwirkung anderer Stoffe unwiederbringlich verloren ist und in diejenigen Farben übergeht, die wir an der Galle und den Gallensteinen bemerken, oder die dieselben Mittel hervorbringen, in Braun und Grün, Blau, Violett. Diese Veränderungen in der Farbe werden insbesondere durch die Einwirkung oxydirender und verkohlender Mittel hervorgebracht; durch desoxydirende Mittel lässt sich zwar das Grün in Rothbraun zurückführen, aber die ausgezeichnete rothe Farbe nicht wiederherstellen.

Ein zweiter Unterschied ist der, dass die rothe Farbe vom Chlor nicht zerstört wird, da doch die Farbe der Galle durch die Einwirkung desselben gänzlich verschwindet. Uebrigens wird doch auch die durch die Auflösung des rothen Farbstoffs in Alkalien und Fällung durch Säuren erhaltene grüne Materie durch Chlor gebleicht.

Allen bisher gemachten Bemerkungen zufolge halten wir es für eine ausgemachte Sache, dass der rothe Farbstoff nur eine Modification des Gallenfarbstoffs ist.

Es ist nicht ohne Beispiel, dass sich der Gallenfarbstoff in den Gallengefässen abgesondert ansammelt. Die Gallenblasensteine der Ochsen bestehen ganz daraus, und zuweilen findet man auch in der Gallenblase des Menschen und verschiedener Thiere eine breiförmige Anhäufung desselben. Bei einem Elephanten, welcher vor etlichen und zwanzig Jahren in Paris starb, fand man über 500 Gramme von diesem Gallenfarbstoff in den Gallengängen angesammelt *).

Wir erklären uns die Bildung der rothen Substanz von einer Stockung in den Gallengängen der Leber, wo die sich anhäufende Masse eine Höhlung bildete, in welcher nach der Resorption anderer Theile der Galle der Farbstoff zurückblieb. Zugleich scheint jedoch mit dem Farbstoff der Galle eine chemische Veränderung vorgegangen zu sein, vielleicht eine Art Desoxydation oder Hydrogenation, während die grüne Farbe in der Wandung der Höhle im Gegensatz des Inhalts einen Oxydationsprocess andeutet. Der letzte Grund der Erscheinung möchte wohl ein über die Lebensthätigkeit überwiegend werdendes Spiel der chemischen Affinitäten sein.

III.

Analyse eines Speichelsteines **),

I. Physikalisches Verhalten.

Das Bruchstück des Concrements besitzt eine schwach gelblich weisse Farbe, äusserlich einen fettähnlichen Glanz, auf

*) Thénard Traité de Chimie Tome 4. Paris 1827. S. 604.

**) Dieser Speichelstein wurde von Herrn Bergchirurgus Nath zu Zellerfeld aus dem ductus Whartonianus einer Frau entfernt, die an einer in Eiterung übergegangenen Geschwulst unter der Zunge gelitten hatte. Seine Grösse und Gestalt ist aus beistehender Figur ersichtlich.

Die Analyse ist von Herrn Apotheker Leporin angestellt. D. R.

der Bruchfläche ein erdartiges Ansehen, ein hartes Gefüge und ist von der Dicke eines Federkiels. Die ganze Oberfläche ist mit Wärzchen bedeckt und lässt sich fettig anfühlen.

II. Chemisches Verhalten.

a) Vor dem Löthrohre auf der Kohle gelinde erhitzt, schwärzte es sich anfänglich, nach verbrennenden thierischen Substanzen riechend, bei verstärktem Glühen nahm es ein, meist emaillartiges Ansehen an.

b) Im Platinlöffel erhitzt, zeigte es ein ähnliches Verhalten.

c) In einer Glasröhre geglüht, erzeugte sich zuerst Wasser, dann brenzlich-thierisches Oel.

Lackmuspapier wurde anfänglich geröthet, Curcumapapier später gebräunt.

A. *Verhalten der Concretion gegen Auflösungsmittel.*

1) Wasser (kaltes) zeigte keine Wirkung, mit demselben längere Zeit gekocht, verhielt die, von dem Ungelösten durchs Filter getrennte farblose Flüssigkeit gegen Reactionspapiere sich vollkommen neutral. Diese Flüssigkeit wurde gefällt, durch Alkohol weiss flockig; Silbersolution weiss, bis auf eine geringe Trübung in Salpetersäure auflöslich; essigsaures Blei, wolkig; in Salpetersäure auflöslich.

2) Nachdem der wässerige Auszug, zur Trockne verdampft, der Rückstand im Platinlöffel verbrannt worden war, hinterblieb nur ein geringer, weisser Anflug, der sich leicht in kaltem Wasser auflöste und alkalisch reagirte. Weinsteinsäure und Platinsolution bewirkten keine Reaction; mit Schwefelsäure bis zur Neutralität versetzt, bildete sich in dieser Flüssigkeit, der freiwilligen Verdunstung in warmer Luft ausgesetzt, ein verwitterndes Salz.

3) Ein heiss bereiteter und filtrirter Auszug mit Schwefeläther aus der Concretion wurde durch Wasser milchig und flockig gefällt, wobei die Wände des Glases fettartig überzogen wurden. Diese Trübung war in Aetzkali auflöslich, durch Salzsäure daraus wieder fällbar, und verbrannte für sich erhitzt, ohne Rückstand. Ein gleiches Verhalten gab die Behandlung mit Alkohol.

B. Salpetersäure löste den Speichelstein in der Wärme ohne Entwickelung von Kohlensäure, unter Abscheidung von Fett,

von schwefelgelber Farbe und butterartiger Consistenz auf. Dieses Fett war in heissem Aether und Alkohol auflöslich, und verbrannte auf Platin, nachdem es vorher mit kaltem Weingeist abgewaschen, unter Fettgeruch.

Die salpetersaure Auflösung war farblos, wurde durch Verdampfen von der überschüssigen Säure befreit, mit Wasser verdünnt und gefällt durch:

4) Aetzkali weiss, voluminös, der Niederschlag löste sich, auf Zusatz von vielem Wasser, theilweise wieder auf.

5) Aetzammoniak weiss, permanent.

6) Kohlensaure Alkalien desgleichen.

7) Oxalsaures Kali in einer sehr verdünnten Flüssigkeit weiss; in Oxalsäure unauflöslich; in Salpetersäure auflöslich.

8) Schwefelsäure aus einer verdünnten Auflösung nicht, aus der concentrirten schieden sich nach dem Verdampfen und Erkalten Gipsnadeln aus.

9) Salpetersaures Silber eigelb, auflöslich in Aetzammoniak, und bis auf eine geringe weisse Trübung in *Salpetersäure*.

10) Baryt- und Bleisalze weiss, in Salpetersäure auflöslich.

C. Ein Theil des in Salpetersäure aufgelösten Speichelsteins wurde mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte, durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit gab mit:

11) *Silbersolution* einen eigelben, in Ammoniak auflöslichen, in Salpetersäure, bis auf eine geringe Trübung, auflöslichen Niederschlag.

12) Baryt-, Blei-, salpetersaure Quecksilberoxydul- und salpetersaure Kalkauflösungen, weisse, alle in Salpetersäure auflösliche Niederschläge.

D. Die mit Blei ausgefällte Flüssigkeit unter C. wurde zur Fällung des überschüssigen Bleies so lange mit Schwefelsäure versetzt, als sich noch ein Niederschlag zeigte; die filtrirte, mit vielem Wasser verdünnte, und mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Kali gefällt. Der oxalsaure Niederschlag durchs Filter von der Flüssigkeit getrennt, geglüht und in Salzsäure aufgelöst, gab mit Fällungsmitteln alle Reactionen auf Kalk.

E. Die mit oxalsaurem Kali behandelte Flüssigkeit von D.

wurde, nachdem dieselbe mit Schwefelsäure angesäuert, mit phosphorsaurem Natron und Aetzammoniak unter beständigem Rühren versetzt. Erst nach längerer Ruhe setzte sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher geglüht und wieder in Salpetersäure aufgelöst, mit Aetzkali, Aetzammoniak, kohlensaurem Natron, weisse, voluminöse Niederschläge; mit kohlensaurem Ammoniak keinen Niederschlag gab.

F. Mit Salzsäure gelinde digerirt, löste sich das Concrement unter Abscheidung gallertartiger Flocken und Spuren von Kieselerde auf.

G. Concentrirte Aetzkalilauge auf den gepulverten Speichelstein gegossen, erzeugte, nachdem ein, mit Salpetersäure befeuchteter Glasstab darüber gehalten wurde, nur wenig weisse Nebel. Die mit Wasser verdünnte alkalische Flüssigkeit wurde durch Salzsäure zersetzt, wobei sich Fett absonderte.

H. Das im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossene Concrement zeigte, nachdem darüber eine mit Harz überzogene Glasplatte gedeckt wurde, nach 48stündigem Stehen in der Wärme, keine Veränderung auf die, vom Aetzgrunde vorher *entblössten Stellen* des Glases.

Der Analyse zufolge besteht der Speichelstein nach den Reactionen

4. 7. 8. D. aus Kalkerde,
5. E. – Talkerde,
9. 10. 11. – Phosphorsäure,
3. B. G. – Thierischem Fett,
C. G. – Ammoniak, Spuren,
2. – Natron, wahrscheinl. gebund. an Milchs.,
F. – Kieselerde, Spuren,
1. F. – Thierischem, im Wasser auflösl. Schleim,
9. 11. – Salzsäure, Spuren,

oder: aus *phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Talkerde* mit *Ammoniak, thierischem Fett*, milchsaurem(?) *Natron, Kieselerde, thierischem Schleim* und *Salzsäure*.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber die Verbindungen der Wolframsäure mit den Alkalien,*

von

E. F. Anthon, d. Z. in Prag.

Die noch zum Theil mangelhafte Kenntniss des Wolframs und seiner Verbindungen veranlasste mich zu einer Reihe von Versuchen, die zum Zwecke hatten, vorerst die Verbindungen der Wolframsäure mit den Alkalien näher kennen zu lernen. Die Hauptresultate dieser Versuche erlaube ich mir in nachfolgendem mitzutheilen.

A. Verbindungen der Wolframsäure mit dem Kali.

1) Einfaches oder neutrales wolframsaures Kali.

Das einfach wolframsaure Kali kann man auf folgende Weisen darstellen:

a) Man behandelt wasserfreie Wolframsäure, oder besser Wolframsäurehydrat, mit einer Auflösung von reinem oder kohlensaurem Kali, in den gehörigen Verhältnissen in der Wärme mit einander, filtrirt dann und dampft zur Krystallisation ab. Bei der Anwendung von kohlensaurem Kali entweicht die Kohlensäure mit Brausen.

b) Man schmilzt einen Theil kohlensaures Kali in einem eisernen Schmelztiegel, und trägt dann sehr allmählig (um das Uebersteigen zu vermeiden) einen Theil, oder so lange pulverisirten Wolfram ein, als noch Aufbrausen entsteht. Nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben ist, lässt man die Masse noch einige Zeit im Fluss und giesst sie dann aus. Die aus unzersetztem Wolfram, Eisen- und Manganoxydul, Kieselerde und

viel wolframsaurem Kali bestehende leberfarbene Masse wird nach dem Erkalten pulverisirt und mit Wasser ausgekocht. Die Laugen werden filtrirt, zur Trockne abgedampft und die erhaltene Salzmasse in ihrem gleichen Gewichte lauwarmen Wassers aufgelöst, wobei meist etwas doppelt wolframsaures Kali ungelöst bleibt. Die Auflösung wird durch Filtration von diesem getrennt, etwas abgedampft, und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Das einfach wolframsaure Kali, krystallisirt in sechsseitigen Prismen, an denen zwei sich gegenüberstehende Längenflächen breiter sind, als die vier andern unter sich gleich breiten. Meistens sind alle, manchmal aber auch nur die sich correspondirenden Endkanten abgestumpft. Selten findet Zuspitzung oder Zuschärfung nach den beiden breiteren Längenflächen Statt. Manchmal verkürzen sich die Prismen so (besonders bei sehr langsamer Krystallisation), dass sie als ungleich sechsseitige Tafeln erscheinen. Die Krystalle werden an der Luft feucht. Einige Mal zeigte sich mir diese Eigenschaft nicht, und das einfach wolframsaure Kali verwitterte schnell an der Luft, ohne dass es eine andere Zusammensetzung zu haben schien. Es ist in seinem gleichen Gewichte Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich; von siedendem bedarf es kaum die Hälfte. Beim Auflösen in Wasser zersetzt es sich gerne partiell, indem meist etwas doppelt wolframsaures Kali ungelöst zurückbleibt, und wahrscheinlich gleichzeitig ein leicht lösliches basisches Salz gebildet wird. In Alkohol ist es unlöslich. Kurz vor dem Rothglühen schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen krystallinischen Masse. Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure fällen aus den verdünnten Auflösungen des wolframsauren Kalis die Wolframsäure als Wolframsäurehydrat. Wird aber beides im concentrirteren Zustand angewendet und bis zum Sieden erhitzt, so wird der Niederschlag gelb, indem er in wasserfreie Wolframsäure übergeht. Es reagirt stark alkalisch, was von der Bildung eines basischen Salzes beim Auflösen in Wasser herzurühren scheint. Der Geschmack dieses Salzes ist bitterlich herbe.

Das krystallisirte einfach wolframsaure Kali besteht aus:

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Kali . . .	22	23
Wolframsäure .	58	57
Wasser . .	20	21;

nach den Mischungsverhältnissen und der Rechnung also aus:

1 M. G. Kali . .	= 47,2	= 22,24
1 - - Wolframsäure	= 120,0	= 56,55
5 - - Wasser .	= 45,0	= 21,21
	212,2	100,00.

Das wasserfreie Salz besteht aus 28,23 Kali und 71,77 Wolframsäure.

2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Kali.

Man kann auf folgende Weise das zweifach wolframsaure Kali leicht erhalten:

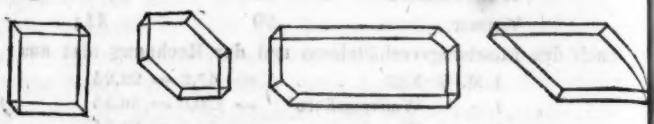
a) Man bringt in schmelzendes einfach wolframsaures Kali so viel wasserfreie Wolframsäure (oder ein dieser Menge entsprechendes Gewicht Wolframsäurehydrat), als bereits darin enthalten ist. Nach dem Erkalten zerreibt man die Masse, kocht sie mit wenig Wasser aus, filtrirt und lässt erkalten, wobei es krystallisirt. Bei Anwendung von viel überschüssiger Wolframsäure erhält man eine bleigraue, metallischglänzende, krystallinische Masse, welche, wie es scheint, an siedendes Wasser ebenfalls doppelt wolframsaures Kali abtritt.

b) In eine heisse Auflösung von einfach wolframsaurem, kohlensaurem oder reinem Kali bringt man so lange Wolframsäure (oder besser deren Hydrat), bis die zuletzt eingetragene Menge nicht mehr aufgelöst wird; man filtrirt siedendheiss, wo alsdann das doppelt wolframsaure Kali beim Erkalten in Menge anschiesst.

c) Auch nebenher bei der Bereitung des einfach wolframsauren Kalis kann man diese Verbindung erhalten.

Das zweifach wolframsaure Kali stellt ein krystallinisches, glänzendes, luftbeständiges Pulver dar, an dem mit blossem Auge deutlich blätterige Structur zu bemerken ist. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Krystalle als stumpfe rhombische Tafeln, welche sich oft sehr der quadratischen Tafel nähern; manchmal sind die Tafeln lang und die beiden gegenüberstehenden Ecken abgestumpft. Diese Abstumpfung geht häufig so weit, dass die zwei der Länge nach gegenüberstehenden Flä-

chen verschwinden, und dadurch der Krystall in eine spitzige rhombische Tafel umgewandelt wird, wie folgende Figuren zeigen:



Das doppeltwolframsaure Kali ist schwerlöslich, denn es bedarf 100 Theile Wasser von 15 — 18° C., um gelöst zu werden; von siedendem bedarf es nur $8\frac{1}{2}$ Theile. Aus der heissen Auflösung krystallisirt es beim Erkalten zum grössten Theil wieder heraus. In Alkohol ist es unlöslich. Die Auflösung desselben wird durch Säuren weiss niedergeschlagen. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit; beim Erhitzen verliert es erst sein Wasser, wird dann gelb und schmilzt vor dem Glühen zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen, bläulichen oder grünlichen Masse erstarrt; es reagirt sauer, und hat einen dem einfachen Salz ähnlichen, nur der Schwerlöslichkeit halber schwächeren Geschmack.

Das krystallisirte doppelt wolframsaure Kali besteht aus:

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Kali . . .	14	14,5
Wolframsäure . .	80	79,5
Wasser . . .	6	6,0;

nach den Mischungsverhältnissen und der Rechnung also aus:

1 M. C. Kali . .	= 47,2	= 15,46
2 - - Wolframsäure	= 240,0	= 78,64
2 - - Wasser .	= 18,0	= 5,90
	305,0	100,00.

Das wasserfreie Salz besteht aus 16,43 Kali und 83,57 Wolframsäure.

B. Verbindungen der Wolframsäure mit dem Natron.

1) Einfaches oder neutrales wolframsaures Natron.

Das einfach wolframsaure Natron wird analog dem gleichen Kalisalze dargestellt. Man schmilzt wasserfreies kohlensaures Natron in einem eisernen Tiegel, und trägt bis zum Aufhören des Aufbrausens fein pulverisirten Wolfram ein. Die geschmol-

zene Masse tritt an kochendes Wasser schnell das einfach wolframsaure Natron ab, was man durch Abdampfen gleich zum ersten Mal rein erhält.

Das einfach wolframsaure Natron krystallisirt leicht in luftbeständigen, glänzenden, rhombischen Tafeln, löst sich in $1^1/_{10}$ Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf; von siedendem Wasser bedarf es nur der Hälfte seines Gewichtes zur Lösung. In Alkohol ist es unlöslich, hat einen salzigen, bitterherben Geschmack, reagirt alkalisch, wird beim Erhitzen undurchsichtig und schmilzt vor dem Rothglühen zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten weiss, undurchsichtig und krystallinisch wird. Die Auflösung dieses Salzes verhält sich gegen Säuren wie das analoge Kalisalz.

Das krystallisirte einfach wolframsaure Natron besteht aus:

Natron	18,1	Mittelzahl von 3 Analysen;
Wolframsäure	71,0	
Wasser	10,9	

nach den Mischungsverhältnissen und der Rechnung also aus:

1 M. G. Natron . .	= 31,3	= 18,49
1 - - Wolframsäure .	= 120,0	= 70,88
2 - - Wasser . .	= 18,0	= 10,63
	169,3	100,00.

Das wasserfreie Salz besteht in 100 Theilen aus 20,67 Natron und 79,33 Wolframsäure.

2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Natron.

Das zweifach wolframsaure Natron erhält man leicht, wenn man in eine siedende Auflösung von einfach wolframsaurem, von kohlensaurem oder von reinem Natron so lange Wolframsäure (oder deren Hydrat) einträgt, als diese noch aufgelöst wird, dann filtrirt und bei Seite stellt. Nach dem Erkalten wird ein grosser Theil des Salzes krystallisirt sein; den übrigen erhält man durch weiteres Abdampfen.

Das zweifach wolframsaure Natron krystallisirt in luftbeständigen gestreiften Rhomboëdern, ähnlich dem salpetersauren Natron; es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 8 Theilen Wasser auf, ist unlöslich in Alkohol, besitzt anfangs einen süsslichen, hintennach herbbittern Geschmack. Beim Erhitzen wird es grünlich oder gelb und schmilzt zu einer klaren gelb-

lichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer bläulichen krystallinischen Masse erstarrt. Es reagirt sauer.

Das wasserhaltige Salz besteht in 100 Theilen aus:

Natron	9	} Mittelzahlen von 4 Analysen;
Wolframsäure	79	
Wasser	12	

nach den Mischungsverhältnissen und der Rechnung also aus:

1 M. G. Natron . .	= 31,3	= 10,18
2 - - Wolframsäure .	= 240,0	= 78,10
4 - - Wasser . .	= 36,0	= 11,72
	307,3	100,00.

Im wasserfreien Zustande besteht es in 100 Theilen aus 11,53 Natron und 88,47 Wolframsäure.

C. Verbindungen der Wolframsäure mit Ammoniak.

1) Einfaches oder neutrales wolframsaures Ammoniak.

Das einfach wolframsaure Ammoniak wird gebildet, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak mit überschüssiger Wolframsäure längere Zeit in Berührung lässt. Versucht man diese Auflösung von einfach wolframsaurem Ammoniak abzudampfen, um dasselbe in fester Form zu erhalten, so entweicht freies Ammoniak, während doppelt wolframsaures Ammoniak krystallisirt. Wahrscheinlich wird sich aber dieses Salz auf die Weise krystallisirt erhalten lassen, dass man etwa bei 20 — 25° C. starkes Ammoniak mit überschüssiger Säure längere Zeit digerirt, und die Auflösung dann einer starken Kälte aussetzt. Um sich jedoch zu überzeugen, dass in dieser Auflösung einfach wolframsaures Ammoniak enthalten ist, darf man nur mit derselben z. B. ein aufgelöstes Kalksalz fällen, und den Niederschlag analysiren, wo sich dann ergeben wird, dass derselbe einfach wolframsaurer Kalk war.

Das einfach wolframsaure Ammoniak besteht sehr wahrscheinlich aus:

1 M. G. Ammoniak . .	= 17	= 10,97
1 - - Wolframsäure .	= 120	= 77,42
2 - - Wasser . . .	= 18	= 11,61
	155	100,00.

2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Ammoniak.

Man kann das zweifach wolframsaure Ammoniak dadurch darstellen, dass man überschüssige Wolframsäure mit Ammo-

niak digerirt, die Auflösung filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlässt, wobei schon nach 1 — 2 Stunden das gesuchte Salz krystallisirt; oder dadurch, dass man eine concentrirte Auflösung von irgend einem einfachen wolframsauren Alkali, mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von Salmiak mischt, wo dann das doppelt wolframsaure Ammoniak als krystallinisches Pulver niederfällt, während freies Ammoniak entweicht.

Das zweifach wolframsaure Ammoniak erhält man beim langsamen Krystallisiren in schönen, zarten, weissen Nadeln, beim schnellen hingegen in rhombischen Täfelchen; es löst sich in 25 — 28 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf, ist unlöslich in Alkohol und reagirt schwach sauer. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Wasser, und als Rückstand bleibt entweder Wolframsäure oder blaues Wolframsuboxyd, je nachdem das Erhitzen in offenen oder geschlossenen Gefässen geschah. In beiden Fällen hat der Rückstand die krystallinische Structur des doppelt wolframsauren Ammoniaks.

Das wasserhaltige Salz besteht nach mehreren Analysen in 100 Theilen aus:

Ammoniak	6
Wolframsäure	87
Wasser	7;

den Mischungsverhältnissen und der Rechnung nach also aus:

1 M. G. Ammoniak . .	= 17	=	6,18
2 - - Wolframsäure . .	= 240	=	87,27
2 - - Wasser . . .	= 18	=	6,55
	275		100,00.

Im wasserfreien Zustand existirt dieses Salz nicht.

D. Verbindungen der Wolframsäure mit dem Lithion.

1) Einfach oder neutrales wolframsaures Lithion.

Man erhält das einfach wolframsaure Lithion, wenn man kohlensaures Lithion schmilzt, dann so lange Wolframsäure einträgt, als noch Aufbrausen entsteht, und die Masse durch Krystallisation reinigt.

Das einfach wolframsaure Lithion schiesst in luftbeständigen oktaëdrischen (?) Krystallen an, ist leicht löslich und reagirt basisch.

2) Zweifach oder doppelt wolframsaures Lithion.

Man erhält dasselbe am besten analog dem zweifach wolframsauren Natron.

Das zweifach wolframsaure Lithion ist leicht krystallisirbar, luftbeständig, schwerer löslich als das einfache, reagirt sauer und hat einen salzigen, bitterlichen, hintennach etwas herben Geschmack.

---

2) *Beschreibung eines Ofens zur Bereitung der Strontian- und Barytsalze im Grossen,*

von

E. F. Anthon.

Die Zersetzung des schwefelsauren und kohlensauren Strontians und Baryts mit Kohle, um dann aus dem erhaltenen Schwefelmetall oder Oxyd die anderweitigen Salze darzustellen, ist langweilig, und der Schmelztiegel und des grossen Kohlenverbrauchs wegen kostspielig.

Um nicht nur schneller, sondern auch mit Kohlenersparung und ganz ohne Tiegel zu arbeiten, kann man sich des folgenden Ofens bedienen:

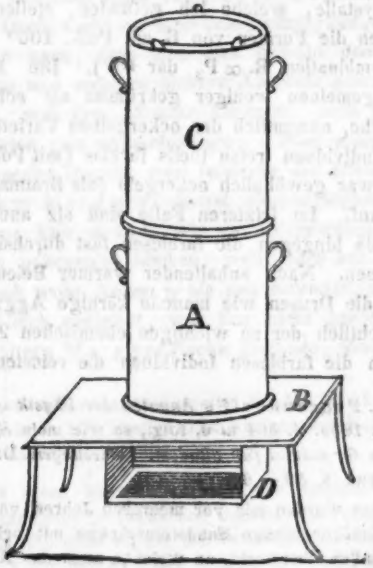
A ist ein auf dem Gestelle B befestigter, inwendig beschlagener Ofentheil von 18 — 22″ Höhe und 10 — 12″ innerem Durchmesser, ohne Rost.

C ist ein anderer abnehmbarer Ofentheil von gleichen Dimensionen und ebenfalls ohne Rost oder Boden.

D ist ein schubkastenartiges Gefäss, welches am Gestelle befestigt und von starkem Eisenblech verfertigt ist. Die vordere Wand dieses Kastens fehlt und der Boden hat Einschnitte und dient als Rost.

Will man nun mittelst dieses Ofens Cölestin oder Schwerspath verarbeiten, so werden diese fein gestossen mit ¼ Kohlenpulver gemischt, mit Mehlkleister, Tragant- oder Gummischleim zu einem steifen Teig geknetet, 3″ lange und 1″ dicke Stücke daraus geformt und diese gut getrocknet. Nimmt man jedoch Witherit oder Strontianit in Arbeit, so werden diese Mineralien ebenfalls fein pulverisirt und mit ⅛ — ⅒ Kohle gemischt, sonst aber wie schon angegeben verfahren. Wenn die Stücke vollkommen ausgetrocknet sind, bringt man, nachdem man den

obern Theil C des Ofens abgenommen hat, auf den Rost glühende Kohle, fällt dann den ganzen untern Theil mit todten Kohlen, setzt den obern Theil auf, und fängt nun an Kohlen und Stücke auf die Weise einzutragen, dass man immer auf eine etwa 4″ hohe Kohlenschicht eine schwache Schicht der geformten Stücke giebt, bis der Ofen ganz voll ist, und lässt ihn dann in volle Gluth kommen. So wie sich die ausgeglühten Stücke unten ansammeln, so werden dieselben mit einem Haken herausgenommen und für den Fall, als sie noch nicht genug ausgeglüht sind, wieder oben eingetragen. Bei den zuerst unten ankommenden Stücken wird diess immer der Fall sein. In dem Maasse nun als die Kohlen zusammenbrennen, werden unten die ausgeglühten Stücke herausgenommen, und oben neue nebst Kohlen eingetragen. Man fährt auf diese Weise so lange ununterbrochen fort, als man geformte Stücke im Vorrath hat. Durch Aufsetzen einer Kappe zum Anfange der Operation, kann man dieselbe schnell in Gang bringen.



3) *Notiz über den Bitterspath aus der Umgegend von Jena,*

vom

Prof. G. Suckow in Jena.

Schon wiederholt habe ich in besonderen Beschreibungen auf die Mineralien aufmerksam gemacht, welche in den Schichten der durch bunten Sandstein, Mergel und Muschelkalk constituirten Flötzformation der Umgegend von Jena vorkommen *). Ich erlaube mir im Folgenden jenen Beschreibungen einige Resultate aus meinen Untersuchungen über den Bitterspath unserer Umgebung beizufügen; Resultate nämlich, welche sich theils an meine früheren Beobachtungen über dieses Mineral anschliessen, theils zur Berichtigung der über diesen hier vorkommenden Bitterspath, mir neuerdings bekannt gewordenen Angaben beitragen dürften.

Unter den mancherlei hiesigen Varietäten dieses Minerals fasse ich vor allen nur die deutlich krystallisirten ins Auge, welche im Sandsteine mehrentheils kleine Drusenräume erfüllen.

Die Krystalle, welche ich gefunden, stellen bei Weitem am häufigsten die Formen von R mit Polk. 106° 15 — 18′, so wie die Combination R. ∞P_2 dar **). Die Krystallflächen sind im Allgemeinen weniger gekrümmt als scharf begrenzt. Die Oberfläche, namentlich der ockergelben Varietäten, ist meist rauh. Die Individuen treten theils farblos (mit Polk. 106° 15′), theils und zwar gewöhnlich ockergelb (als Braunspath mit Polk. 106° 18′) auf. Im letzteren Falle sind sie auch nur durchscheinend, da hingegen die farblosen fast durchsichtig genannt werden können. Nach anhaltender warmer Beleuchtung phosphoresciren die Drusen wie manche körnige Aggregate.

Rücksichtlich der so wichtigen chemischen Zusammensezzung stellen die farblosen Individuen die reinsten (wenn auch

*) Vergl. Poggendorff's *Annalen der Physik und Chemie* Bd. XXIX, St. 4. 1833. S. 504 u. d. folg., so wie mein *System der Mineralogie, ein Grundriss für akadem. Vorlesungen.* Darmstadt 1834. S. 38 — 43 und S. 59 — 62.

**) Indess wurden mir vor mehreren Jahren von einigen meiner Herrn Zuhörer hiesige Sandsteinstücken mit ockergelben Bitterspathkrystallen überreicht, an welchen auch das Rhomboëder 4R mit Polk. 66° 7′ vorkam und gegen das Rhomboeder R mit Polk. 106° 18′ prädominirte, die zugleich aber auch sich durch einen bedeutenden Gehalt an Manganoxydul auszeichneten.

nicht normal zusammengesetzten Varietäten der Species dar, indem sie in 100 Theilen 55,2 kohlensaure Kalkerde und 44,7 kohlensaure Bittererde enthalten *), während die ockergelben Variationen nicht nur kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Bitterde und zwar in einem Verhältnisse von 51,7 : 42,0, sondern auch kohlensaures Manganoxydul in einer Quantität von 6,1 p. C. enthalten, welches dann nicht allein die Färbung, sondern auch die häufige Rauhigkeit der Oberflächen und resp. leichte Verwitterbarkeit veranlasst **).

---

4) *Ueber Gewinnung des Runkelrübenzuckers.*

(Schreiben des Professors Dr. Ficinus an den Herausgeber.)

Ew. Wohlgeboren

haben oft die allgemein beliebte, und für das Gewerbe höchst wichtige Darstellung des Zuckers aus Runkelrüben berührt, und sich dadurch den Dank eines jeden, der sich zu belehren wünscht, erworben. Doch bleibt es eine Merkwürdigkeit, die ich nicht verschweigen kann, dass man sich bemüht den längern, beschwerlichern und weniger sichere Ausbeute gewährenden Weg vorzuziehen, und den offenbar kürzern, auch schneller zum Ziele führenden, zu vernachlässigen. Man muss um so mehr nach der Ursache fragen, weil letzterer der älteste ist und von dem berühmten Marggraf zuerst eingeschlagene.

Sollte es hier stehen, wie es oft geschieht, dass ältere Erfahrungen unbeachtet bleiben, weil jeder nur das Neue für gut hält, auch wohl Aelteres, als neu erfunden, wieder bekannt macht, und sich zueignet, was ihm nicht gehört?

Diese ältere Marggraf'sche Methode, Zucker aus Run-

*) Für normal zusammengesetzt möchte wohl ein Bitterspath gelten, welcher in 100 Theilen 54,3 kohlensaure Kalkerde und 45,7 kohlensaure Bittererde enthält.

**) Und diese Verwitterbarkeit der kohlensauren Kalkerde und die oft gleichzeitige Berührung derselben mit dem Gipse möchte den Schlüssel enthalten zu der merkwürdigen Erscheinung, der besonders zur Frühjahrszeit durch Wärme und Feuchtigkeit begünstigten Ausblühung von Bittersalz auf diesen Gebirgsschichten, indem da sich nämlich die Schwefelsäure des Gipses eines Theiles der Bitterde im Bitterspathe zu bemächtigen scheint.

kelrüben zu gewinnen, besteht in der Ausziehung desselben, mittelst siedenden Alkohols. Ich kenne darüber Erfahrungen im Kleinen und Grossen, die stets das sichere Resultat gewährten, dass der Zucker sogleich rein und krystallisch erhalten wurde, einer grossen Zeitersparniss ungerechnet. Bei der gewöhnlichen Methode hat man viel Abgang, da sich während des Siedens und Raffinirens viel Krümelzucker und Syrup bildet. Das hat man hier nicht zu fürchten, dazu erspart man das beschwerliche Raffiniren.

Von den zur Ausziehung und Wiedergewinnung des Weingeists schicklichen Gefässen sage ich deshalb nichts, weil es nicht schwer halten kann, bei unsern gegenwärtigen Kenntnissen der Art, solche sich zu verschaffen, zudem sind sie sehr einfach. Nur die Nothwendigkeit eines fuselfreien Alkohols kann man nicht umgehen. Der ist, sobald die chemische Natur der hier in Betracht kommenden Dinge richtig gewürdigt wird, leicht zu erhalten. Fuselöl ist nämlich eine Fettsäure; deshalb aber gebrannter Kalk das richtigste Mittel, sie dem Alkohol zu entziehen. Man filtrirt demnach den Weingeist kalt durch eine hinreichende Schicht von Kalk. Dieses Mittel ist von mir theoretisch gefunden, jedoch führe ich es hier an, als durch mehrjährige genügende Erfahrungen im Grossen richtig bewährt.

Ich säumne nicht, hiermit der Gemeinnützigkeit ein Geschenk zu machen und wünsche, dass die durch Gewohnheit eingewurzelten, sich entgegenstellenden Vorurtheile den Vorzug der empfohlenen Methode nicht hindern mögen, sich praktisch zu bewähren.

Dresden, den 20. Juli 1836.

---

5) *Ueber fette Körper*,

von

PELOUZE.

(L'Institut 4e année No. 166.)

Die meisten neutralen fetten Körper sind bereits der Einwirkung der ätzenden Alkalien unterworfen; sie erzeugen die Fettsäure und eine in Wasser lösliche Substanz von süssem Geschmack; Scheele bezeichnete diese mit dem Namen: süsses

Princip der Oele, und später bezeichnete Chevreul sie mit dem Namen: Glycerin. Die Untersuchung dieser Substanzen gewährt ein sehr grosses Interesse, weil seine Bildung nicht allein innig an die der fetten Säuren geknüpft ist, sondern weil sie die Grundgesetze für die Theorie grösserer Erscheinungen, wie die Theorie der Seifenbildung ist, enthält.

Das Glycerin fand ich zusammengesetzt aus:

$$C_3\ H_{16}\ O_6.$$

Die concentrirte Schwefelsäure, mit der Hälfte ihres Gewichts Oelsüss in Berührung gebracht, mischt sich ohne Färbung und erzeugt eine beträchtliche Temperaturerhöhung. Die erkaltete und mit Wasser verdünnte Mischung, mit Kalk gesättigt und filtrirt, giebt durch Abdampfen eine syrupartige Masse, die nach dem Erkalten farblose Krystalle eines Kalksalzes giebt, das sehr löslich in Wasser ist, und in dem die Reagentien die Abwesenheit der Schwefelsäure anzeigen. Ich nenne die Säure des neuen Salzes:

Glycerinschwefelsäure.

Der glycerinschwefelsaure Kalk bei 110° getrocknet, besteht aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Kalk und 1 At. Glycerin, welches 1 At. Wasser verloren hat. Er erhält die Formel:

$$Ca\ O + C_3\ H_{14}\ O_5 + 2(S\ O_3).$$

So wie also der Alkohol durch die Vereinigung mit Schwefelsäure ein Atom Wasser verliert und dafür 2 Atome Schwefelsäure aufnimmt, um die Weinschwefelsäure zu bilden, so verliert auch das Glycerin ein Atom Wasser um Glycerinschwefelsäure zu bilden.

Der glycerinschwefelsaure Kalk, in Wasser gelöst und mit Oxalsäure zersetzt, giebt leicht die Glycerinschwefelsäure, welche eine farblose und geruchlose Flüssigkeit darstellt; sie hat einen sehr sauren Geschmack und eine so geringe Beständigkeit, dass, wenn man sie im luftverdünnten Raume, selbst mehrere Grade unter 0 concentrirt, sie in Schwefelsäure und Glycerin zerfällt, selbst wenn sie noch eine beträchtliche Menge Wasser enthält.

Die Glycerinschwefelsäure zersetzt mit Leichtigkeit alle kohlensauren Salze, und erzeugt mit den Basen eine bemerkenswerthe Reihe von Salzen, die sehr auflöslich sind, sich so

leicht zersetzen, dass sie nicht allein ein eignes Studium, sondern auch eine sehr genaue Bereitungsart erfordern.

Der glycerinschwefelsaure Kalk krystallisirt in prismatischen Nadeln, die farblos sind, einen stark bittern Geschmack haben, in weniger als dem gleichen Gewichte kalten Wassers löslich, unlöslich in Alkohol und Aether sind. Zwischen 140 — 150° beginnt er sich zu zersetzen und entwickelt einen durchdringenden, unerträglichen Dampf, der die Augen sehr reizt und viel Analogie mit dem des destillirten Talges hat. Er hinterlässt einen schwarzen Rückstand, der beim Calciniren an der Luft weiss wird und schwefelsaurer Kalk ist.

Der Baryt zersetzt dieses Salz in der Kälte, schlägt den Kalk nieder und ersetzt dessen Stelle, um glycerinschwefelsauren Baryt zu bilden. Erhitzt man diesen letzteren mit einem Ueberschuss von Baryt, so zersetzt er sich selbst noch unter 108° und verwandelt sich in schwefelsauren Baryt, der sich niederschlägt, während das wasserleere Glycerin sich mit 1 At. Wasser vereinigt und in der Flüssigkeit frei zurückbleibt. Wird der glycerinschwefelsaure Kalk leicht mit Kalkwasser erwärmt, so bringt das Chlorbarium darin einen reichlichen Niederschlag hervor und zeigt uns eine der vorigen ganz ähnliche Zersetzung.

Das glycerinschwefelsaure Bleioxyd, das Baryt- und Kalksalz sind analysirt worden. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe; sie bestehen aus:

1 At. Glycerinschwefelsäure
1 - Oxyd.

Das Brom zersetzt das Glycerin und wandelt es in eine eigene Substanz um, welche man als wasserleeres Glycerin betrachten kann, in dem 3 At. Wasserstoff durch 3 Atome Brom ersetzt sind. Mithin ist die Formel: $C_3 H_{11} O_5 + Br_3$.

Die Alkalien bilden mit dieser Verbindung Brommetalle und ein Salz, gebildet durch eine neue Säure, welche ich später untersuchen werde.

Chlor verbindet sich mit dem Glycerin auf eine gleiche Weise, und durch die gelindere Art der Einwirkung unterscheidet es sich. Jod löst sich in grosser Menge im Glycerin auf, färbt es gelb, ohne indessen irgend eine Veränderung damit hervorzubringen.

Diess sind die vorzüglichsten Reactionen, die mir die Untersuchung des Glycerins darbot; sie verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker, denn sie allein sind mehr als alle andern geeignet, klare Einsichten über die Zusammensetzung der neutralen Fette zu verschaffen.

Die Analogie, die zwischen diesen letztern Substanzen und den Aetherarten besteht, wurde zum ersten Male von Chevreul berührt, in Folge dieser Analogie wurde er veranlasst, seine Theorie vorzuschlagen, und indem er die fetten Körper und Aetherarten als wirkliche wasserleere Salze betrachtete, gab er derselben eine grosse Ausdehnung.

Diese Theorie hatte nur einen Widerspruch, nämlich den, dass man bis dahin das Glycerin noch nicht mit einer Säure hatte verbinden können, ein Umstand, der die alkalischen Eigenschaften desselben abzuleugnen schien, und man konnte wirklich nicht mit Gewissheit sagen, ob die Elemente, welche eine neutrale organische Verbindung zusammensetzen, sich im Zustande eines Salzes befänden, so nämlich, dass die Basis und die Säure, welche man darin findet, nicht auf unmittelbarem Wege zum Salze verbunden sind, denn die Bedingung einer Base ist, sich mit einer Säure zu verbinden und umgekehrt. Ist diese wichtige Bedingung ein Mal erfüllt, so ist es nicht nöthig, um das Dasein eines Salzes zu beweisen, dass man es unmittelbar darstellen muss, sondern es genügt, dass seine Basis, nachdem sie isolirt worden ist, mit irgend einer Säure vereinigt wurde, bis seine basische Eigenschaft aufhört, sich zu zeigen, und das, was ich hier vom positiven Element hinsichtlich seiner Verbindung gesagt habe, muss ebenso auf das negative angewandt werden. Das Stearin, Margarin und Oleïn bilden sich alle drei in wohl unterschiedene Säuren und Glycerin um, welches sich, wie man gesehen hat, mit Schwefelsäure verbindet; hieraus ziehe ich den Schluss, dass diese drei Substanzen wirkliche Salze sind.

Ich habe so eben bemerkt, dass das Bisulphat des Glycerins oder die Glycerinschwefelsäure, gelinde mit einem Ueberschuss von Basis, sei es nun Kalk oder Baryt, sich in Glycerin und schwefelsaure Oxydverbindungen umwandle. Ich finde in dieser Untersuchung eine merkwürdige Analogie zwischen den glycerinschwefelsauren Salzen und den neutralen fetten Kör-

pern; die Zersetzungen, die beide durch Alkalien erleiden, zeigen nur den Vorgang einer wirklichen Seifenbildung mit dem wichtigen Umstande, dass im erstern Falle der fette Körper, welchen das glycerinschwefelsaure Salz darstellt, durch die directe Vereinigung mit dem Glycerin selbst erzeugt ist.

Die Folgen dieser Einwirkung sind zu auffallend um sie nicht mit Sorgfalt zu enthüllen. Ihr Resultat ist, dass das Glycerin in demselben Zustande und in derselben Verbindung in den Salzen und in den fetten Körpern bestehe, und dass die Alkalien es augenblicklich daraus abscheiden können.

Lecanu zeigte, indem er ein sehr reines Stearin mit Kali behandelte, dass nichts weiter erzeugt werde, als Glycerin- und Stearinsäure. Er gab uns Analysen dieser Substanzen, woraus hervorging, dass man sie betrachten kann als gebildet aus einem Atom wasserleerer Stearinsäure $= C_{35}\ H_{134}\ O_5$, vereinigt mit einer gewissen Menge wasserleeren Glycerins, welches durch folgende Formel ausgedrückt wird $= C_1\frac{1}{2}\ H_6\ O_2$. Demnach nimmt ein Atom des wasserleeren Glycerins $= C_3\ H_{14}\ O_5$ noch ein Atom Wasser auf und wird frei. Die Zusammensetzung des Stearins ist nicht so, wie sie Lecanu annimmt und um sie zu verbessern, muss man die Formel dieses Chemikers doppelt nehmen und derselben ein Atom Wasser hinzufügen; das heisst, sie soll dargestellt werden durch:

$$C_3\ H_{14}\ O_5 + 2(C_{35}\ H_{134}\ O_5).$$

Dieselbe Umänderung lässt sich auf die Verbindungen aller fetten Stoffe anwenden, wie diess die Analyse der fetten Säuren, wie sie durch den Act der Seifenbildung vom Glycerin gesondert sind, uns lehrt.

Die vergleichende Untersuchung der glycerinschwefelsauren und weinschwefelsauren Salze des Glycerins und des Alkohols zeigt uns unter diesen Substanzen eine Annäherung, die mir bei der Betrachtung der verschiedenen Theorien, welche die Chemiker über die Aetherbildung haben, von grosser Wichtigkeit zu sein scheint. Diese Theorien lassen sich auf 3 Haupttheorien zurückbringen. In den ersten betrachten Berzelius und Liebig den Aether als die erste Oxydationsstufe des Radicals Aethyl $= C_4\ H_{10}$. In der zweiten vergleichen Dumas und Boullay das ölbildende Gas mit dem Ammoniak und betrachten den Aether als ein Hydrat des Doppeltkohlenwasserstoffs. Die dritte

Art der Betrachtung, wie es Gay - Lussac stets in seinem chemischen Vortrage lehrt, nimmt den Aether selbst $= C_4 H_{10} O$ als eine Basis an. Mit Ausnahme dieser letztern Theorie, unterstützen sie die Analogie zwischen der Glycerinschwefelsäure und Weinschwefelsäure. Wirklich hat diess wasserleere Glycerin, welches aus der wasserhaltigen, wie der Aether aus dem Alkohol gebildet wird, die Formel

$$= C_3 H_{14} O_5.$$

Man kann diesem nicht ein Radical $= C_2 H_4$, dem oelbildenden Gase analog, supponiren, ohne die Annahme gänzlich unzulässig zu machen, dass die glycerinschwefelsauren Salze 5 Atome Wasser enthielten, da die Wärme sie ihnen nicht entziehen kann. Mit mehr Wahrscheinlichkeit kann man ein ternäres Radical $= C_2 H_{14} O_4$ annehmen, welches durch Vereinigung mit einem Atom Sauerstoff, das wasserleere Glycerin bildet. Man kann noch einfacher das Glycerin ohne Umänderung der Formel $= C_3 H_{14} O_5$ als eine salzfähige Basis bestehen lassen.

Es ist wahr, man kann alle Vergleichung in der Art der Zusammensetzung der Atome, zwischen Alkohol und Glycerin verwerfen, aber wenn man diese zurückweist, ist man gezwungen gut begründete Analogien zu leugnen, diess wäre ein seltener Fall in einer Theorie, welche die wahre Erklärung der Thatsachen giebt.

---

6) *Ueber die Weingährung*,

von

CAGNIARD - LATOUR.

(L'Institut 42me année. No. 167).

Man weiss, dass die Bierhefe, nachdem sie zur Gährungserregung des Zuckers gedient hat, nicht mehr so kräftig ist, wiewohl sie nicht im geringsten ihr Gewicht vermindert hat. Der Verfasser dieses Aufsatzes nimmt an, dass die auf diese Weise ärmer gemachte Hefe einen Theil ihrer Kügelchen verloren hat; gestützt auf diese Ansicht, berichtet er, die Untersuchung einer Hefe, mit der nach einander zwei Gährungsprocesse des Zuckers bewirkt waren, mittelst des Mikroskops gemacht zu haben, und hat auf diese Weise erkannt, dass die-

selbe viele Kügelchen enthielt, die geplatzt und gleichsam zerrissen waren, wo hingegen in der frischen Hefe die Umrisse der Kügelchen ganz schön waren. Er beobachtete zugleich noch, dass die Bierwürze im Allgemeinen durch die Gährung mehr Hefe erzeuge, als man derselben zugesetzt hatte, um sie in Gährung zu bringen; hieraus folgert er, dass der Ueberschuss hauptsächlich davon herrühre, dass diese Hefenkügelchen andere erzeugen und dass dieser Ueberschuss, durch die Gährung erzeugt, die Folge eines lebendigen Actes sei, was sehr merkwürdig, in so fern merkwürdig erscheint, als er sich in einer Atmosphäre von Kohlensäure erzeugen soll.

Er bemerkt ferner, dass er Gallerte in einer Schaale der atmosphärischen Luft aussetzte; sie veränderte sich, wurde flüssig und zeigte vor dieser Verflüssigung, die das Product einer 14tägigen Einwirkung war, dass sich in der gallertartigen Masse, grosse Gasblasen bildeten, wiewohl sie bis dahin noch keinen üblen Geschmack angenommen hatte. Er fügt hinzu, dass diese flüssige Gallerte mit Zucker gemischt, eine unerwartet schwache Einwirkung auf denselben zu haben schien, weil die Mischung eine kaum bemerkbare Gährung zeigte, wiewohl die Flasche, worin sie befindlich war, drei Monate der Untersuchung unterworfen wurde; während in einer zweiten Flasche, in welche man zu derselben Zeit eine Mischung aus Zuckerauflösung und frischer Gallerte gebracht, die Gährung jetzt beinahe beendet ist, wiewohl sie sehr langsam im Vergleich zu einer andern mit getrockneter und gepülverter Gallerte vermischten Zuckerlösung, vorschritt.

Indem der Verfasser die Hauptzeiträume der Zucker-Gährung, hervorgebracht durch einen federartigen Absatz, den er aus dem Weine von Macon erhalten hatte, betrachtete, so bemerkte er, dass der Absatz sehr bestimmt seine Eigenschaften änderte; derselbe bestand zuerst aus Kügelchen, aber zwischen diesen bemerkte man noch hin und wieder Aeste, welche aus den zerstörten Fäden hervorzukeimen schienen; vor dieser Umwandlung bemerkte er noch, dass einige Fäden Fächer zeigten, dass ihre Enden aufzubrechen begannen und zwar an den den Fächern entsprechenden Puncten; er folgert hieraus, dass die Fächer belebte Keime enthalten, welche dann sich auf die Art

entwickeln, dass sie Kügelchen bilden und auf diese Weise die ernährenden Fäden zerstören.

Der Verfasser bemerkt noch, dass er vor einem Jahre den Absatz des Weins von Pomard mikroskopisch untersucht und denselben hauptsächlich aus kleinen mit unregelmässigen Stückchen incrustirten Plättchen bestehend, gefunden habe; neuere Untersuchungen zeigten ihm, dass diese Plättchen aus scheinbar vereinigten kleinen Kügelchen bestanden; diess scheint ihm mit der Hypothese übereinzustimmen, dass sich die Fermentkügelchen durch Vervielfältigung aus andern Kügelchen bilden. Untersuchte er mit vieler Aufmerksamkeit frische Bierhefe, so sahe er durch Einschnürungen vervielfachte Kügelchen und bemerkte sehr gut, dass diese zusammenklebenden Kügelchen Widerstand genug leisteten, um nicht durch heftige Stösse mit einer Messerspitze getrennt zu werden.

Der Verfasser stellt seine andern Beobachtungen unter folgende Gesichtspuncte:

1) Die trockne Hefe von jungem Weine, mit einer Auflösung von Zucker gemischt, ruft alsbald eine Gährung hervor; die weinige Flüssigkeit war fast farblos, wiewohl die Hefe vor dem Trocknen roth, später jedoch grau war.

2) Eine ähnliche Gährung wurde mit einer Probe derselben Hefe gemacht, nachdem man sie vorher einer Temperatur von — 5° Cels. ausgesetzt hatte und man erhielt dieselben Resultate.

3) Weinhefe aus einer Tonne desselben Weins, aber 6 Monate nach der Auflagerung desselben, wurde beim Trocknen an der Luft nicht grau; bei der Untersuchung mittelst des Mikroskops erschien dieselbe aus gestaltlosen und krystallisirten Theilchen zu bestehen. Nach dem Trocknen war diese Hefe nur ein sehr mittelmässiger Gährungsstoff, wogegen indessen nach der Vermischung mit zwei Theilen trockner Hefe von jungem Weine, dieselbe augenblicklich eine Zuckerlösung zur Gährung brachte und sehr roth färbte.

4) Die Fermentkügelchen sind im Allgemeinen schön durchsichtig, untersucht man die Bierhefe, während sie mit Zucker gährt, so sieht man in dieser, welche 6 Monate vor der Anwendung getrocknet worden war, viele Kügelchen, die eine körnige Masse zu enthalten scheinen; wurden diese sehr stark

zwischen 2 Glasplatten gedrückt, so bemerkt man an einigen eine ovale Form und eine Art von Narbe. Diess scheint die Hypothese von der Bildung neuer Fermentkügelchen, durch Verlängerung der alten zu bestätigen.

---

7) *Ueber eine neue Brenz - Citronensäure und über die Nomenclatur der Brenzkörper überhaupt,*

von

S. Baup.

(Annal. de Chimie et de physique T. LXI. p. 182).

(Abgekürzt).

Bei der Bereitung der Brenzcitronensäure, hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dass die Einwirkung der Hitze auf die Citronensäure keinesweges so einfach sei, wie man annimmt und dass ausser einer geistigen und einer harzigen Flüssigkeit, sich ein Product aus dieser Zersetzung bildet, welches nicht allein aus der von Lassaigne entdeckten Brenzcitronensäure besteht, denn es bildet sich zugleich eine eigene Säure, wenn auch nur in geringer Menge, aber sehr verschieden durch ihre physischen und chemischen Eigenthümlichkeiten von der Brenzcitronensäure und allen andern Säuren. Ich habe mir vorgesetzt, die Untersuchungen über einige dieser Zersetzungsproducte später fortzusetzen und beschränke mich hier, diese neue Säure kennen zu lehren.

Um sie zu erhalten, dampft man bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit ab, welche man bei der trocknen Destillation der Citronensäure erhält; nach dem Erkalten setzen sich Krystalle der Brenzsäure ab; man fährt fort die Flüssigkeit abzudampfen und krystallisiren zu lassen, bis man kleine nadelförmige Krystalle erblickt; jetzt sucht man alle die Krystalle der Säure, die man erhalten kann, zu entfernen, um sie der neuen Säure zu entziehen; diese kann leicht von der andern durch Auflösen und wiederholte Krystallisationen gesondert werden, weil ein grosser Unterschied in ihrer Auflöslichkeit Statt findet.

Ich schlage für die von Lassaigne entdeckte Säure den Namen acidum pyro - citricum und für die neue den Namen

acidum pyro-citricum, Benennungen, die ich der Abkürzung wegen hier gebrauchen werde, vor.

Die neue Säure ist geruchlos, aber sehr sauer; die gewöhnliche Krystallform, wenn man sie aus reinem Wasser krystallisiren lässt, ist ein rhombisches Oktaëder, in welchem die Neigung der Flächen, welche der Grundfläche anliegen = 136° 20′ und die der Pyramiden-Flächen unter einander = 124° und 73°, 15′ beträgt. Die Grundform ist ein rechtes rhomboidallisches Prisma.

Alle Krystalle dieser Säure sind leicht in glänzenden Flächen spaltbare Blättchen, parralel mit den abgestumpften pyramidalen Rändern des Oktaëders gehend und der kleinen Diagonale eines rhombischen Prismas entsprechend; eine weniger schöne Spaltung fand in der grossen Diagonale desselben Prismas bei einigen Krystallen Statt.

Die Säure ist in 17 Theilen Wasser bei 10° und in 12 Theilen bei 20° löslich; die Löslichkeit vermehrt sich mit der Temperatur; sie krystallisirt durchs Erkalten aus einer in der Wärme gemachten Lösung. Bei 15° löst sie sich in 4 Theilen Weingeist von 88°; auch in Aether ist sie löslich.

Einer Temperatur von 100—120° ausgesetzt, verliert sie kein Krystallisationswasser, bei 160° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt nach dem Erkalten in Blättchen. Kurz vor dem Schmelzen haucht sie weisse, reizende Dämpfe von eigenthümlichem Geruche aus; diese Dämpfe krystallisiren in weissen Nadeln; erhitzt man noch länger, so verflüchtigt sich die Säure ohne Rückstand, wenn nämlich die Hitze gut geleitet wurde.

Die im wasserleeren Zustande analysirte Säure, in der Verbindung mit Silberoxyd, ist zusammengesetzt aus:

5 At. Kohlenstoff	= 3,750	=	53,572
4 - Wasserstoff	= 0,250	=	3,571
3 - Sauerstoff	= 3,000	=	42,857
Atomgew.	7,000.		100,000.

Die krystallisirte Säure ist ein Hydrat aus gleichen Atomen Säure und Wasser bestehend:

5 At. Kohlenstoff	= 3,750	=	46,154
6 - Wasserstoff	= 0,375	=	4,615
4 - Sauerstoff	= 4,000	=	49,231
Atomgew.	8,125,		100,000,

oder aus:

1 At. Säure	=	86,154
1 - Wasser	=	13,846
		100,000.

Man sieht, dass die Zusammensetzung der wasserleeren neuen Säure mit der alten Säure isomerisch ist. Die wasserhaltigen Säuren enthalten beide gleiche Mengen Wasser. Die neue Säure fällt das neutrale und basische essigsaure Bleioxyd und bildet mit den Eisenoxydsalzen eine röthliche Farbe. In den Salzen der Säure, wie in denen der alten Säure, beträgt der Sauerstoff der Säure drei Mal so viel, wie der der Basis, die Sättigungscapacität bei der alten ist = 14,285. Man bemerkt bei den Salzen der neuen Säure eine Neigung, saure Salze zu bilden, jedoch weniger wie bei den Salzen der alten Säure.

Kalisalz. Das Kalisalz kann im neutralen Zustande nicht krystallisirt erhalten werden; bringt man es durch Abdampfen zur Trockne so löst es sich bald zu einer Flüssigkeit auf, indem es Wasser aus der Luft anzieht. Es ist unlöslich in Alkohol.

Das saure Salz krystallisirt in kleinen, an der Luft unveränderlichen Prismen.

Natronsalz. Das neutrale Salz zerfliesst, das saure krystallisirt in fasrigen, undurchsichtigen, sehr auflöslichen Krystallen.

Ammoniaksalz. Das neutrale Salz krystallisirt, wie viele andere neutrale Ammoniaksalze, nicht, oder wenn es geschieht, so nur dann, wenn es Ammoniak durch das Abdampfen verloren hat, sei es nun durch die Wärme, oder durch Berührung mit der Luft.

Das saure Salz kann mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisiren und bildet zwei genau verschiedene Salze. Das erstere erhält man, wenn man die Lösung bei 20° krystallisiren lässt und selbst bei einer, etwas niederern Temperatur, wenn die Lösung sehr concentrirt ist, oder wenn man auf den Boden des Gefässes einen Krystall zur Beförderung der Krystallisation legt. Dieses Hydrat enthält nur 2 Atome Wasser. Die Krystalle sind Tafeln oder Prismen, durchsichtig, unverändert an der Luft, auflöslich in 1 ¼ Theil Wasser bei 12°. Das

zweite Salz setzt sich bei gewöhnlicher oder auch niederer Temperatur ab, und erhält 4 Atome Wasser. Es krystallisirt in langen Prismen, die an ihren Enden zugespitzt sind, oder in langen Nadeln, welche an der Luft effloresciren und die Hälfte ihres Wassers verlieren, so dass sie in ihrer Zusammensetzung der ersteren gleich kommen.

	Erstes Hydrat.	Zweites Hydrat.
Ammoniak	1 At. = 11,565	1 At. = 10,303
Säure	2 - = 76,190	2 - = 67,879
Wasser	2 - = 12,245	4 - = 21,818.

Barytsalz. Durch Abdampfen erhält man das neutrale Salz in krystallinischen Rinden; es ist löslicher wie das Kalksalz.

Das saure Salz ist löslich in einigen Theilen Wasser, mehr in der Wärme, als in der Kälte; nach dem Erkalten krystallisirt es in kleinen rhomboidalischen Tafeln, deren abgestumpfte Kanten abgerundet sind. Diese Krystalle sind an der Luft unveränderlich; ihre Zusammensetzung ist:

Baryt	1 At.	= 36,893
Säure	2 -	= 54,369
Wasser	2 -	= 8,738
		100,000.

Strontiansalz. Das neutrale Salz ist in einigen Theilen Wasser löslich, krystallisirt beim Abdampfen in Rinden, die aus kleinen spitzen Krystallen gebildet sind. Das saure Salz krystallisirt in Blättchen, ist unverändert an der Luft und in einigen Theilen Wasser löslich.

Kalksalz. Das Salz krystallisirt in kleinen, verwirrten, spitzigen Prismen. Bei 18° löst es sich in 45 Theilen Wasser; es ist nicht viel mehr löslich in der Wärme wie in der Kälte, unlöslich in Alkohol.

Das saure Salz zeigt sich in Form kleiner Blätter, ist unverändert an der Luft und in 13—14 Theilen Wasser bei 12° löslich. Das neutrale Salz besteht aus:

Kalk	1 At.	= 30,107
Säure	1 -	= 60,216
Wasser	1 -	= 9,677
		100,000.

Das saure Salz aus:

Kalk	1 At.	=	16,767
Säure	2 -	=	67,066
Wasser	3 -	=	16,167
			100,000.

Magnesiasalz. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; an der Luft trocknet es aus und sieht dann wie Gummi aus. Das saure Salz ist sehr löslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Bleisalz. Man erhält es durch Zersetzung des essigsauren Bleioxyds mittelst des sauren Ammoniaksalzes; es ist ein weisser Niederschlag, pulverig, löslich im Ueberschuss eines der beiden Salze, die zu seiner Bereitung angewandt wurden und besteht aus:

Bleioxyd	1 At.	=	63,277
Säure	1 -	=	31,638
Wasser	1 -	=	5,085
			100,000.

Das Mangansalz krystallisirt in rosenfarbenen Rinden und ist in einigen Theilen Wasser löslich; das Nickelsalz ist ein hellgrünblaues, wenig lösliches Pulver; das Kupfersalz erscheint in nadelförmigen Krystallen, die blaugrün und wenig löslich sind. Das Silberoxyd ist ein weisses, krystallinisches Pulver und besteht aus:

Silberoxyd	1 At.	=	67,442
Säure	1 -	=	32,558
			100,000.

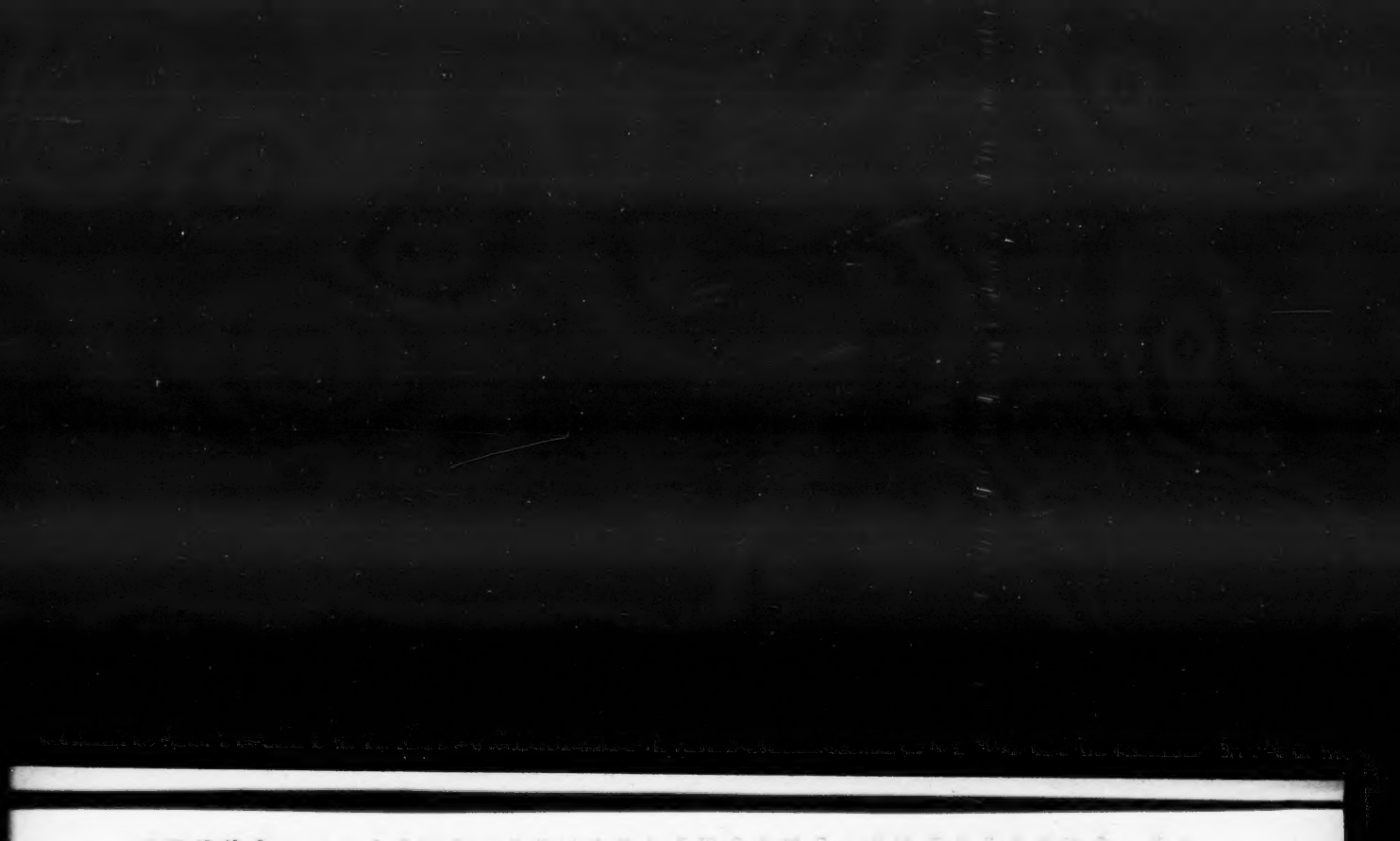
Bei der grossen Reform in der chemischen Nomenclatur, war man bemüht die Brenzsäuren mit dem griechischen Worte pyro zu bezeichnen, indem man diess mit den Namen der Säuren zusammenzog, aus denen sie gebildet waren. Etwas später nahm man für die isomerischen Körper das griechische Wort para an. Auf diese Weise erhielt man Pyro- und Parasäuren, und mithin, da die neue Säure isomerisch mit der Brenzcitronensäure ist, muss sie folglich Para-Brenzcitronensäure genannt werden (Acidum pyro - paracitricum). Aber dieser Name scheint zu lang und zu unbequem, als dass er beibehalten werden könnte; es wird indessen das einfache Wort pyro bei denjenigen kohlenstoffhaltigen Säuren ungenügend sein,

die mehrere Brenzsäuren zu liefern im Stande sind. Die Versuche, die man zur Vereinigung der griechischen Worte para und pyro mit den meistens lateinischen Worten gemacht hat, darf man nicht verfolgen; die Bastardnamen, die daraus hervorgehen, stehen den Regeln der Wortbildung gänzlich entgegen. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit nur der Brenz-Aepfelsäuren, Pelouze wechselte den Namen acidum pyromalicum mit acidum pyromalëicum. Ich habe einige Versuche gemacht, um die Nomenclatur der Brenzkörper zu verbessern, sie möglichst einfach bei leichter Anwendbarkeit einer grossen Anzahl von Fällen entsprechend zu machen und zugleich in ihrer Benennung ihren Ursprung erkennen zu lassen. Ich wählte die Bezeichnung der Modificationen desselben Körpers durch Consonanten, indem ich die alphabetische Ordnung der Consonanten mit der chronologischen Ordnung der Entdeckung der Modificationen verband. Der erst Consonant b würde ein charakteristisches Zeichen der ersten bekannten oder beobachteten Modification sein; c würde die zweite, d die dritte, f die vierte, g die fünfte (j k q s sind durch g und c ausgeschlossen), l die sechste u. s. w. sein. Zum Beispiel, die erste entdeckte Brenzweinsteinsäure würde acidum tartribicum genannt, so würde die zweite acidum tartricicum heissen; die erste Brenz-Apfelsäure acid. malibicum, die zweite acid. malicicum. Die erste Brenz-Citronensäure acid. citribicum, die zweite acid. citricicum, die dritte acid. citridicum u. s. w.

Es könnte auf den ersten Anblik ganz natürlich scheinen, anstatt der chronologischen Ordnung der Entdeckung der Brenzkörper, die ihrer relativen Bildung oder Erzeugung zu befolgen, allein es ist klar, dass man diese letztere Ordnung nicht einführen kann, ohne eine bedeutende Verwirrung zu erzeugen, denn jedes Mal, wenn man einen neuen Brenzkörper entdeckte, der eine Mittelstufe oder selbst eine höhere als eine der bekannten Verbindungen einnähme, müsste man die Namen der letzteren wechseln und dem neuen Körper den Namen geben, den einer der andern früher hatte.

Besonders bei der Isomerie, wo der Gebrauch bei dem zweiten isomerischen Körper, sei er Säure oder nicht, Brenzsäure oder eine andere, den Namen des erstern mit dem, die

Isomerie bezeichnenden Worte verbindet, schlage ich vor, anstatt des griechischen para das lateinische Wort ut oder uti zu gebrauchen. Zum Beispiel würde ich die Traubensäure anstatt acidum para-tartaricum lieber utitartaricum, eine Säure, die mit der Brenzweinsteinsäure isomer wäre, würde ich acidum utibitartaricum nennen.



Zur Hydrologie.

I.

Ueber das Wasser Neuvorpommerns, insbesondere das der Brunnen Greifswalds und der Umgegend, in geographischer, technischer, medicinisch-topographischer und diätetischer Hinsicht, so wie über den vermeintlichen Kohlensäure-Gehalt manches destillirten Wassers,

vom

Professor HÜNEFELD

in Greifswald.

Destillirt man Regenwasser oder ein Brunnenwasser aus einem sandigen und thonigen Boden, welcher etwas hoch liegt, so kann man insgemein mit Sicherheit ein chemisch reines destillirtes Wasser erwarten. Unter Greifswalds Brunnen ist kein einziger, wenigstens nach dem Resultat von 40 Brunnen-Analysen zu schliessen, welcher ein reines destillirtes Wasser lieferte. Da es mir höchst auffallend war, dass das mit aller Sorgfalt destillirte Wasser von einem der öffentlichen Brunnen die Auflösung von Bleiacetat stark trübte, und ich aus dem eigenthümlichen, obwohl schwachen, Geruch und Geschmack und einer gewissen Trübung einiger Brunnen Greifswalds vermuthete, dass es eine besondere flüchtige organische Substanz enthalten dürfte, so benutzte ich die Osterferien, die Brunnen Geifswalds einer besondern Untersuchung zu unterwerfen.

Aus dieser nicht wenig mühsamen Arbeit stellte sich bald heraus, dass zwar einige Brunnen Greifswalds, und na-

mentlich die an der nördlichen Seite gelegenen, wohl durch organische Substanzen verunreinigt seien, der Grund aber davon, dass die Destillation das Wasser nicht vollkommen rein liefere, ein ganz anderer und ganz unerwarteter sei: Fast alle Brunnen dieses Orts, besonders aber die dem Rykflusse *) zunächst und parallel mit demselben liegenden geben bei der Destillation ein Wasser, was deutlich *kohlensaures Ammoniak* enthält. Dieser Bestandtheil erklärt denn auch leicht die Trübung, welche durch das Bleiacetat hervorgebracht wird; und die gesammelten Niederschläge waren auch nichts anderes als kohlensaures Bleioxyd. Aus einer weiteren Untersuchung ergab sich der Ursprung dieses Bestandtheils: Der Rückstand des verdampften Wassers der meisten, wenn nicht aller, Brunnen der Stadt enthält ausser einer gewissen Menge Kochsalz 1) kohlensauren Kalk, 2) schwefelsauren Kalk, beide gefärbt durch Spuren von Mangan und Eisen, und einige organische Theile, 3) salzsauren Kalk, 4) salzsaure Talkerde, 5) *salpetersauren Kalk.* Die Bestandtheile 3, 4, 5 sind es vorzüglich, welche den Fremden, die aus dem Süsswasserlande kommen, hier verweilen und Wasser trinken, eine Zeit lang Leibesbeschwerden machen, auf manche stark purgirend wirken; ich sagte Wasser trinken; denn die eigentlichen Greifswalder trinken meistens Wein. Der salpetersaure Kalk bildet sich erst beim Kochen, indem der kohlensaure Kalk zerlegend auf das in dem Wasser enthaltene salpetersaure Ammoniak wirkt, und mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigendes Ammoniakcarbonat bildet. Verdampft man eine grössere Quantität eines unreineren Brunnenwassers, zuletzt im Wasserbade, bis zum trocknen Rückstand, so zeigt sich der Gehalt an salpetersaurem Salz auf folgende Weise: 1) der Rückstand auf eine glühende Kohle gestreut, zeigt deutlich ein schwaches Funkensprühen; 2) derselbe mit Schwefelsäure destillirt, giebt eine Flüssigkeit, welche Gold auflöst, die Auflösung des Indigos entfärbt; 3) versetzt man den weingeistigen Auszug des Rückstandes mit Bleiessig, filtrirt dann, evaporirt und destillirt mit Schwefelsäure, so erhält man Salpetersäure und Essig-

*) Vergl. die Geographie von Greifswald in bekannten grössern Lehrbüchern.

säure; 4) versetzt man das mit Schwefelsäure bewirkte vollständige Destillat des Rückstandes mit überschüssigem frisch gefälltem Silbercarbonat, filtrirt, evaporirt u. s. w., so erhält man Silbernitrat. Dass das Wasser ein Ammoniaksalz enthält, zeigt sich entschieden auf folgende Weise: Man versetzt es mit Schwefel- oder Phosphorsäure, dampft bis zur Trockne ein, und fügt Aetzkalk und Aetzkali hinzu; es entwickelt sich sofort deutlich Ammoniakgas. Eine sehr gute Methode, das Ammoniak eines Ammoniaksalzes, auch bei sehr kleinen Quantitäten, qualitativ und quantitativ darzulegen und zu bestimmen, besteht darin, dass man die auf eben angegebene Weise vorbereitete Probe mit fein gepulverter Soda und Weingeist destillirt; es entsteht leicht sich verflüchtigendes Ammoniakeinfachcarbonat, so dass keine Spur Ammoniak zurück bleibt, und durch Salzsäure oder Platinchlorid lässt sich nun die weitere Aufgabe lösen. (Vergl. meinen Aufsatz über die Darstellung des Ammoniakeinfachcarbonats in diesem Journal 1836 H. 2.) Bei der Entwickelung von Aetzammoniak kann leicht etwas davon entgehen, und bei der Anwendung von Aetzkalk oder Aetzkali leicht etwas davon erzeugt werden. Dass das Ammoniak und die Salpetersäure in dem Wasser nur als salpetersaures Ammoniak vorhanden sind, zeigte sich deutlich dadurch, dass die isolirte Salpetersäure das isolirte Ammoniak sättigte. Indessen will ich nicht in Abrede stellen, dass mehrere Wässer Greifswalds und der Umgegend auch etwas salpetersauren Kalk schon gebildet enthalten könnten. Wegen dieses Ammoniakgehalts färbt das Destillat der schlechteren Brunnenwasser die neutralen Quecksilberoxydulsalze etwas grau. Ich bin überzeugt, dass das Brunnenwasser vieler andrer Meeresufer-Gegenden salpetersaures Ammoniak enthalte, und wünsche auch mit diesem Aufsatz dieses Gegenstandes Prüfung anzuregen, zumal es von geognostischem Interesse wäre. Ich bin ferner überzeugt, dass aus diesem Ammoniakgehalt manches destillirten Wassers die Angaben entstanden sind, *dass es schwierig sei, das destillirte Wasser ohne freie Kohlensäure zu erhalten.* So sagt Guéranger (Journ. de chim. med. 1830): „um das Wasser frei von Kohlensäure zu erhalten, muss man die bei der Destillation zuerst übergehende Portion wegwerfen.“ Er meint fer-

ner, dass das Wasser, selbst nachdem es fast eine Stunde lang kochend erhalten worden ist, noch eine bemerkliche Menge Kohlensäure entwickelt, welche das destillirte Wasser verunreinigt. Um nun den grossen Verlust zu beseitigen, der daraus hervorgehen würde, wenn man das ganze Product bis zum Verschwinden der Kohlensäure wegwerfen wollte, fixirt Guéranger die Kohlensäure im Wasser, indem er einen schwachen Ueberschuss Kalkmilch hineinrührt, wo dann das Wasser sehr bald frei von Kohlensäure übergeht. Einige Spuren, die sich in der zuerst übergehenden Portion finden, scheinen blos von der atmosphärischen Luft der Gefässe abzuhängen. So meint Guéranger. Man füge einem zu destillirenden Brunnenwasser etwas salpetersaures Ammoniak bei, und man wird alle Erscheinungen, die Guéranger angiebt, haben; wie sollte wohl die Kohlensäure für sich dem Wasser so fest anhängen! —

Mit dem Fortschreiten dieser Untersuchung der Gewässer Greifswalds entstanden immer weitere wissenschaftliche und technische Interessen, und zunächst entwickelte sich die Frage, ob wohl alle Brunnen Greifswalds, ob die der Umgegend, ob auch andere Brunnen Neuvorpommerns und auch Meklenburgs mit dem merkwürdigen Gehalt an etwas salpetersaurem Ammoniak versehen sein möchten. Es wurden daher nicht nur fast sämmtliche Brunnen der Stadt, viele der Vorstädte, viele der näheren Umgegend: Wiek, Eldena, Koitenhagen, Gross-Schönwalde, Weitenhagen, Potthagen, Helmshagen, Hohenmühl, sondern auch die von Loitz, Demmin, Dargun, Gnoyen, Tessin (diese letzten drei also von Meklenburg) Ribnitz, Dammgarten, der Untersuchung unterworfen, zu welchem Ende ich eine Fussreise nach diesen Gegenden machte. Das Dasein von salpetersaurem Ammoniak, so wie die annähernde quantitative Bestimmung desselben geschah so, dass ein kleiner Kolben, der vier bis sechs Unzen fassen konnte, mit einer unter einem rechten Winkel gebogenen Glasröhre und einem durchbohrten Kork zu einem Reise-Destillationsapparat gemacht wurde, welcher über einem in das Fensterholz geschlagenen Nagel hing, drei Viertel Wasser übergetrieben, und dann mit Bleiacetat versetzt wurden; aus der Zahl der Tropfen Essigsäure, welche nöthig war, um die Trübung auf-

zuheben, wurde die Menge des Bleicarbonats, aus diesem die des kohlensauren Ammoniaks, und aus letzterem endlich die des Ammoniaknitrats geschlossen, nachdem zu Hause ein Normalversuch angestellt worden war.

Die erweiterte Untersuchung erhob die Vermuthung, dass das Meer, namentlich der Fluss Ryk, das flache Becken von Greifswald in der Vorzeit häufig überschwemmt, und gewiss auch lange Zeit bedeckt habe, zur Wahrscheinlichkeit; denn kaum anders können jene Salze und auch das salpetersaure Ammoniak so constant in dieses Terrain gekommen sein. Diesen zuweiligen Alluvionen in der vorgeschichtlichen Zeit Greifswalds verdanken wahrscheinlich einige höhere Puncte der Umgegend ihre Lehm- und Sandlager. Es zieht sich von NO. nach SO., beinahe in einem Halbkreise, eine lehmige und sandige Erhöhung, unter welcher häufig Strandgestein liegt, was jetzt dem Chausseebau zu Gute gekommen ist. Ich würde hieran die Darlegung der Ergebnisse der hier bei der Saline gemachten Bohrversuche bis 132 Fuss Tiefe, und der von mir angestellten chemischen Untersuchung der Erdschichten anreihen, wenn ich davon nicht schon in Erdmann's Journ. für techn. und ökon. Chemie VI, 2. Bericht abgestattet hätte; ebendaselbst ist auch von den hiesigen Torfmooren, ihren Einschlüssen an Baumstämmen und Pflanzen die Rede.

Greifswald ist von verschiedenen Seiten umgeben von grösseren und kleineren Meeren, welche die Austretungen des Flusses Ryk und der See theils ursprünglich veranlasst, theils zuweilen überfluthet haben. Hierdurch ist der niedrige Theil des Bodens mit dem salzigen und zum Theil auch organischen Bestande jener Gewässer imprägnirt worden, was den etwas höheren Puncten nur in geringerem Grade begegnete, und auch sind diese zum Theil durch die fallenden Regenwässer wieder ziemlich gereinigt worden. Auf dem alten Plane der Stadt Greifswald sieht man einen nicht unbedeutenden See gegen NW., der jetzt nicht mehr besteht. Innerhalb der Flachebene sind jedenfalls Stellen gewesen, welche theils durch ihre Massen, Sand und Thon, theils durch ihre Erhöhung ihr Wasser vor jener Verunreinigung ziemlich bewahrten. Das salpetersaure Ammoniak, welches ich in allen Brunnen Greifswalds, obschon in sehr verschiedenen Minimis gefun-

den habe, ist meist gewiss ein Product der Zersetzung der organischen Theile, welche sich unter der Dammerde, zufolge jener Ueberfluthungen, vertheilt finden. Wo es reichlicher vorkommt, ist es auch von theils fein zertheilten, theils aufgelösten organischen Zersetzungsstoffen begleitet, welche das Wasser etwas trübe erscheinen lassen, und ihm einen eigenthümlichen, obschon nur schwachen Geruch ertheilen.

Die Prüfungen, welche ich in Bezug auf die Verbreitung der Verunreinigung der Wasser in der Umgegend Greifswalds und bis über das Meklenburgische hinaus anstellte, zeigten, dass das Wasser immer reiner werde, je höher man nach S., SW. und SO. kommt, obschon auch hier noch hin und wieder schlechtes Wasser sich zeigt.

Auf der Tour von Greifswald bis Rostock zeigten die Brunnen bis Loitz eine immer grössere Annäherung zum guten Trinkwasser; in Demmin, Dargun, Gnoyen, Tessin zeigte sich gar keine Verunreinigung mit salpetersaurem Ammoniak, was sie jedenfalls ihrem Hochliegen zu verdanken haben. In dieser Gegend sah ich grosse braune Augen und vortrefflich weisse, feste Zähne. Ribnitz, Dammgarten (s. oben) und andere Stellen des nach Westen sich ziehenden, von der See wenig entfernten und moorbildungsfähigen Flachbeckens enthalten schon wieder Brunnen, die mit obigen salinischen Bestandtheilen versehen sind, und kein reines destillirtes Wasser geben.

Dass das salpetersaure Ammoniak nicht unmittelbar von meerischen Infiltrationen herrührt, zeigte sich deutlich darin, dass das Seewasser von verschiedenen Stellen bei Wiek (½ Meile von Greifswald) dieses Salz nicht enthielt, dagegen zeigte es sich etwas davon in dem tieferen (schlammigen) Wasser des Ryks an der Stadt Greifswald. Seit einiger Zeit bestehen ausserhalb der Stadt Greifswald in einem sandiglehmigen Boden abgeteufte, gefasste und bedachte Brunnen für die städtischen Brauereien, die ein fast ganz reines destillirtes Wasser geben, und der Beschaffenheit eines weichen Wassers sich sehr nähren. Es zeigt sich an ihnen, dass mit der grösseren Sorge bei der Einrichtung der Brunnen die Stadt Greifswald auch besseres Trinkwasser erhalten könnte.

Die Temperatur der Greifswaldschen Brunnen zeigt auffallende Differenzen: Das Minimum ist 5½° R., das Maximum 7½° R.; die wärmeren liegen, mit wenigen Ausnahmen, fast alle in der geringeren Entfernung vom Rykflusse, und es sind diese auch in der Regel die unreineren Brunnen; die kälteren gehören, mit einigen Ausnahmen, der Südseite der Stadt an, welche von jenem weiter ab- und höher liegt; sie sind die reineren.

Als mittlere Temperaturen fanden sich 6° und 6½° R., und letztere ist auch das Mittel aller geprüfter Brunnentemperaturen, so wie die constantere Temperatur der hiesigen Soole. Die höhere Temperatur der Brunnen von 7 — 7½° R. der dem Rykflusse ziemlich parallel liegenden Nordseite der Stadt rührt wohl theils von der geringeren Tiefe der Brunnen, theils von dem moorigen Grunde her, in welchem fortwährend geringe Wärmeerzeugungen Statt finden. Die unreineren Brunnen, die, welche am meisten salpetersaures Ammoniak enthalten, scheinen die der tieferen Stellen der nordöstlichen Seite der Stadt zu sein, wo auch die mooreinführenden und moorbildenden An- und Ueberfluthungen am meisten Statt finden konnten*). Es lässt sich wohl vermuthen, dass Greifswald vor Jahrhunderten ein noch unreineres Wasser gehabt habe, als es jetzt hat, und nach Jahrhunderten einer Süsswasserstadt schon um Vieles näher gekommen sein werde: denn die das Wasser verunreinigenden Salze u. s. w. des Erdfundaments Greifswald sind auswaschbar; das Auswaschen geschieht durch die von Meklenburg her fallenden Wasser und Regen; auch wirkt die Cultur schon günstig.

Alle Brunnen der Stadt Greifswald und der Umgegend entwickeln beim Kochen verhältnissmässig nur wenig Luft, und diese ist meist atmosphärische Luft, nur wenig Kohlensäure; es kommt diese fast nur erst beim sprudelnden Kochen zum Vorschein, und ich habe genügenden Grund zu vermuthen, dass sie grösstentheils nur von der Zersetzung des in dem Wasser aufgelösten doppeltkohlensauren Kalks herrührt; aber auch von der Bicarbonatkohlensäure wird etwas gebun-

*) Wir hatten hier eine solche Ueberfluthung im April dieses Jahres.

den, indem mit dem salpetersauren Ammoniak Sesquicarbonat entsteht. Man bemerkt ganz deutlich bei den, salpetersaures Ammoniak enthaltenden Greifswaldschen Wässern, dass sie sich erst auffallend beim Kochen trüben. Die quantitativen Versuche auf salpetersaures Ammoniak ergaben, dass das Maximum derselben etwa $\frac{1}{500000}$ war. Auf den ersten Anblick scheint dieses Quantum nicht von Bedeutung, zumal dieses Salz von keiner heftigen Wirkung auf den Organismus sein dürfte; lässt sich diess auch in Bezug auf den Erwachsenen zugeben, so ist doch die Ansicht mit sehr triftigen Gründen zu belegen, dass ein solches Brunnenwasser bei dem Nahrungsregimen für den Säugling zu vermeiden ist, dessen Diät, wie kräftig er auch in die Welt getreten sein möge, mit der äussersten Sorgfalt vor allen, der menschlichen Natur mehr oder weniger feindlichen Einflüssen bewahrt bleiben muss*). Ich scheue mich nicht zu behaupten, dass die Unreinheit, und namentlich die genannte der Greifswaldschen Brunnen ein Grund mit sein kann und muss, den Säuglingen hier, wo möglich, die Muttermilch zu gestatten. Die Brunnenwasser, welche den gedachten Bestandtheil enthalten, sind in dieser Hinsicht um so mehr zu scheuen, als sie zersetzte organische Bestandtheile aufgelöst und gemengt enthalten (und sehr häufig vermehrt sich die Menge dieses Gehalts mit dem an jenem Salze), ferner auch um so mehr, als sich beim Kochen in dem Wasser salpetersaurer Kalk bildet, der, wie alle salpetersaure Salze, den Eingeweiden, vollends denen des Kindes, in kürzerer oder längerer Zeit gewiss sehr nachtheilig sein muss. Es können auch die nachtheiligen Einflüsse solcher Bestandtheile auf die Zähne bei längerem und reichlicherem Genuss der schlechteren Brunnenwässer wohl nicht leicht ausbleiben. Die Bildung von salpetersaurem Kalk und kohlensaurem Ammoniak macht, dass die Greifswaldschen Brunnenwässer nicht recht geeignet sind zu einer möglichst schmackhaften Bereitung von Pflanzenspeisen. Bei der Anlage von Runkelrübenzuckerfabriken ist das zerfliessliche Kalk-

*) Ueber die Ursache der Verschiedenheit der Wirkung grösserer und kleinerer Dosen von Arzneimitteln, vom naturw. Gesichtspuncte aus betrachtet, werde ich nächstens einen Aufsatz liefern.

salz, insbesondere salpetersaures Salz enthaltende Wasser gewiss nicht ohne merkbare Nachtheile. Bouchardat (Unters. über die Zuckerart., die Melasse und die Umwandlung der neutralen ternären Stoffe, dieses Journal VII. 1836) bemerkt, dass schon $^1/_{1000}$ Salpetersäure den Zucker in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt. Ebenso werden sich daraus manche Nachtheile beim Färben entwickeln, was wir schon daran erkennen, dass die Farbe der Weine, der Pflanzensäfte u. s. w. in diesem oder einem anderen Greifswaldschen Brunnenwasser merklich verändert werden; und es sind besonders die, welche salpetersaures Ammoniak enthalten. Auch wichtig ist der Umstand für die Färbereien, dass Schwefelsäure in diesen Wässern Chlor bildet (s. oben, im Eingange). Der Gehalt des Greifswaldschen Brunnenwassers an Gips und Kreide ist nicht bedeutend, und in Bezug auf den Gebrauch als Trinkwasser sind diese Substanzen am wenigsten zu scheuen; denn wir finden diese Verbindungen in vielen guten Trinkwässern in derselben und auch wohl noch in grösserer Menge. Der Verdampfungsrückstand der schlechteren Brunnen beträgt etwa $^1/_{600}$ — $^1/_{500}$, der der besseren $^1/_{1700}$. Davon sind $^2/_3$ Kochsalz, $^1/_{15}$ Kreide und Gips, $^4/_{15}$ Chlorcalcium, Chlormagnesium und Kalknitrat.

Wenn man eine gewisse Menge Wassers aus einem oder dem andern der hiesigen Brunnen bis zur Trockne destillirt, das destillirte Wasser mit etwas reiner Salpetersäure versetzt, darauf sorgfältig bis zur Trockne, zuletzt im Wasserbade, verdampft, den Rückstand wägt, so erfährt man den Gehalt an salpetersaurem Ammoniak; wenn ferner der Destillationsrückstand mit Alkohol extrahirt, das Extrahirte verdampft und gewogen wird, so erfährt man ziemlich genau die Menge des zerfliesslichen Kalksalzes.

Das im Alkohol Unauflösliche ist Kochsalz, Gips und Kreide, welche durch Wasser weiter zu scheiden sind. Wegen des Gehalts an zerfliesslichen Kalksalzen ist das Greifswaldsche Wasser dem Zwecke, feste trockene, gesunde Gebäude aufzuführen, sehr hinderlich, und die Parterre-Wohnungen, namentlich die der Gebäude der Rykseite sind um so weniger gute Wohnungen, als sie häufig sehr niedrig liegen. Denn hieraus entspringt ein Bedingniss von Feuchtigkeit der

Wände und Zimmer, welches wohl nie gut gemacht werden kann, vielmehr sich immer mehr verschlimmert. Und man muss wohl behaupten, dass die feuchten Zimmer um so schädlicher sind, als sie Zersetzungen organischer Substanzen erleichtern, und sogar mit bedingen, welche die feuchte Zimmerluft zu einer schädlichen Potenz für Haut und Lungen machen. Die zerfliesslichen Kalksalze, welche das baulich benutzte Brunnenwasser in die Mauern bringt (das salpetersaure Ammoniak wird durch den Kalk zu salpetersaurem Kalk), halten die Mauern immer feucht *), und in dem Verhältniss, als sie nach unten abziehen, pumpt das sehr niedrige Gemäuer wieder Feuchtigkeit auf, welche jene Salze enthalten. Der Kochsalzgehalt veranlasst, durch den Kalk zerlegt, die Vermehrung von zerfliesslichem Kalksalz und das Ausblühen von kohlensaurem Natron. Sind die Gebäude etwas hoch herausgebaut, so können die zerfliesslichen Kalksalze nicht in demselben Verhältnisse in die Höhe gesogen werden, in welchem sie durch Auswaschungen (Seitens des Regens) allmählig niedergehen. Alle künstliche Mittel, Cemente aller Art, sind gewiss für die Dauer nicht praktisch, wenigstens hier nicht; die hiesigen Einwohner haben solches Wasser sorgfältig zu vermeiden, welches zerfliessliche Kalksalze enthält, die Fundamente etwas hoch zu halten, wo möglich aus oder mit Feldsteinen zu construiren. Die Sorgfalt in der Auswahl des Wassers muss sich aber auch bis auf die Ziegeleien erstrecken, und eben so wird der Haffsand nicht immer ein beliebiger sein können; er muss vom ansteigenden Ufer genommen werden, wo die Bedingungen der Auswaschung vorkommen. Ich habe auch mehrmals den Haffsand, wie er hier abgeladen wird, untersucht; nicht selten enthält er auch zerfliessliche Kalksalze, zuweilen auch Spuren von salpetersaurem Ammoniak. Falls die Beschaffung eines möglichst reinen Haffsandes schwierig wäre, könnte man wohl wünschen, dass sich Jemand mit einer Reinigung desselben durch

*) Als ich in Stockholm war (1827 — 1828), was ein prächtiges Schloss aus Gneuss ziert, sah ich an demselben grosse feuchte Stellen, die sehr störten; man hatte Eisenrostflecke mit Salzsäure weggenommen, und nun dafür salzsauren Kalk erhalten.

süsse Wasser beschäftigte, und diese Reinigung würde nicht grosse und kostspielige Anstalten fordern. Für die Bauten in Greifswald wüsste ich kein besseres Wasser, als das des Stadtgrabens *), welches ziemlich weich ist, und nur äusserst wenig zerfliessliches Kalksalz enthält. Für die Wollwäscherei habe ich einem hiesigen Gutsbesitzer ein Mal den Rath gegeben, den Theil des Teichs, welcher die Schafe aufnehmen sollte zur Waschung, 12 — 24 Stunden vorher mit 10 — 15 Pfd. Pottasche zu versetzen, und dieses Mittel bewährte sich sehr gut. Der Gehalt des Greifswaldschen Brunnenwassers an zerfliesslichen Kalksalzen vereitelt alle praktische Mittel, dasselbe trinkbarer zu machen: man muss bessere Brunnen anlegen, die Terrains aufsuchen, die eine Verunreinigung mit salinischen Bestandtheilen möglichst abhalten, und die Wasseradern benutzen, welche sich von den nach dem Meklenburgischen hin gelegenen höheren Puncten nach N. und NO. herabziehen, deren gewiss mehr als einige wenige sind. Es ist auffallend, dass wir hier sehr spärlich skrophulöse Krankheiten haben, und wer möchte glauben, dass das Wasser wohl mit daran schuld sei; bekanntlich sind Kalksalze dagegen. Im Meklenburgischen finden sich wieder skrophulöse Krankheiten, namentlich im Binnenlande, welche die marinischen Infiltrationen nicht erreichten, oder nur schwach oder selten berührten. Es ist dieser Aufsatz ein Auszug aus einem Bericht, welcher in einem provinciellen Blatt enthalten ist, dort ist auch die specielle Angabe über die Brunnen der Stadt und der Umgegend.

*) Dieses muss auch zur Bereitung von destillirtem Wasser benutzt werden, wenn es an Regenwasser dazu fehlt.

II.

Chemische Untersuchung des Canstatter Mineralwassers, nebst Bemerkungen über die verschiedenen Verfahrungsarten, die Menge des kohlensauren Gases in Sauerwässern zu bestimmen,

Aus einer unter dem Präsidium von Dr. G. C. E. Sigwart vertheidigten Inauguraldissertation,

von

Joseph Rank, aus Neuhausen.

(Tübingen 1834.)

Einleitung.

Es ist bekannt, dass während der Bohrversuche, welche zu Canstatt und Berg mit Erfolg angestellt wurden, und mehrere dem Canstatter und Berger Sauerwasser ähnliche Mineralwasser zu Tage förderten, die Haupttrinkquelle zu Canstatt am Sulzerrain eine sehr starke Abnahme zeigte, sich aber mit dem vorigen Ueberfluss von Wasser wieder einstellte, nachdem die schadhafte Steigröhre herausgenommen und eine neue in den Felsen fest eingetrieben worden war. Nach diesem Ereigniss wurde das Wasser von Herrn Apotheker Morstatt in Canstatt untersucht, und das Resultat der Untersuchung von Herrn Oberamts- und Badearzt Dr. Tritschler, in seiner Beschreibung von Canstatts Mineralquellen und Bädern, bekannt gemacht, welche auf Veranlassung der Stadt Canstatt an die in Stuttgart versammelten Naturforscher ausgetheilt wurde. Nach Herren Morstatt's wiederholter Untersuchung enthalten 20⅓ Cubikzoll dieses Sauerwassers 23,12 Cubikzoll kohlensaures Gas und in 16 Unzen desselben sind 45,8 Gran feste Theile enthalten, bestehend aus:

Salzsaurer Kalkerde . .	0,05	Gran
Salzsaurer Bittererde . .	0,58	–
Salzsaurem Natrum . .	19,75	–
Schwefelsaurem Natrum .	6,50	–
Schwefelsaurer Bittererde .	3,50	–
Schwefelsaurem Kali . .	0,50	–
Schwefelsaurer Kalkerde .	8,25	–
Kohlensaurer Kalkerde .	7,00	–
Kohlensaurer Bittererde .	0,05	–
Kohlensaurem Eisenoxyd(ul)	0,12	–

Da nicht angegeben ist, auf welche Temperatur und wel-

chen Barometerstand die Angabe des Volumens des kohlensauren Gases sich bezieht, diess aber unumgänglich nothwendig ist, und was die festen Theile betrifft, diese nach den Versuchen des Herren Präses über 15 p. C. oder über $^1/_6$ des Ganzen weniger betragen, so veranlasste mich derselbe, eine neue Untersuchung dieses Mineralwassers zum Gegenstand meiner Dissertation zu wählen, und zugleich eine Prüfung der verschiedenen Verfahrungsarten bei Bestimmung der Menge des kohlensauren Gases in Sauerwässern damit zu verbinden. Herr Dr. Tritschler und Herr Stadtrath Wolf in Canstatt haben die Güte gehabt, auf unsre Bitte die Einfüllung des Wassers in Bouteillen und die Uebersendung desselben zu besorgen.

Das zu untersuchende Mineralwasser aus der Sulzerrainquelle zu Canstatt zeigte beim Oeffnen der Bouteillen ein starkes Perlen. Sein spec. Gewicht fand sich = 1,0075.

Gasförmige Bestandtheile.

Um die nicht sauren Gasarten, welche in einem Mineralwasser aufgelöst sind, zu erkennen, ist es nothwendig, die Gase durch Erhitzung des Wassers auszutreiben. Um hierbei alle fremde Luft auszuschliessen, kann man sowohl das ganze Retörtchen, worin man das Wasser erhitzt, als die zum Auffangen des Gases bestimmten Gefässe mit dem Mineralwasser füllen. Bei der Untersuchung des erhaltenen Gases lässt man durch Kalkwasser oder befeuchtetes Kali die sauren Gasarten verschlucken; der Ueberrest von nicht sauren Gasarten besteht öfters aus Sauerstoffgas und Stickgas, oder auch aus Stickgas allein und kann auf den Sauerstoffgehalt auf dieselbe Art wie die atmosphärische Luft untersucht werden. Zuweilen enthält er Kohlenwasserstoffgas, welches man durch Verbrennen im Volta'schen Eudiometer entdecken kann.

Um die Menge der nicht sauren Gasarten genau zu bestimmen, kann man einen kleinen gläsernen Ballon von bekanntem Inhalt mit dem Mineralwasser füllen, und mittelst eines Korkpfropfes und harzigen Kittes eine enge gläserne Röhre, welche man zweckmässig gekrümmt und deren Inhalt man bestimmt hat, damit verbinden, sodann die Gase durch Erhitzen über der Weingeistlampe entwickeln, und in einer graduirten Röhre über Quecksilber auffangen, über welchem sich immer

auch eine gewisse Menge Wasser sammelt. Man lässt durch Kalkwasser oder Kali die sauren Gasarten verschlucken, und bestimmt den Umfang des übrigen Gases oder der Gasarten, woraus es besteht. Dieser Umfang ist aber durch Wasserdampf vermehrt, der mit dem Gas gemischt ist.

Die elastische Kraft des feuchten Gases, welche dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält, ist die Summe von der elastischen Kraft des trockenen Gases bei der Temperatur, welche bei den Versuchen Statt findet, und von der elastischen Kraft oder Spannung des Wasserdampfes.

Man erhält daher die elastische Kraft des trockenen Gases, indem man von der elastischen Kraft des feuchten Gases, welche dem Druck der Atmosphäre gleich ist, die Spannung des Wasserdampfes abzieht; und da sich das Volumen eines Gases gerade verhält wie seine elastische Kraft, und umgekehrt wie der Druck, so erhält man das Volumen des trockenen Gases, wenn man das beobachtete Volumen mit dem erwähnten Unterschiede multiplicirt, und mit der Zahl, die den Luftdruck ausdrückt, dividirt. Setzen wir den Druck der Luft = P, die Spannung des Wasserdampfes = T und das gefundene Volumen = V, so ist das Volumen des trockenen Gases $= \frac{P-T}{P} V$.

Nachdem man die Volumina der trockenen Gasarten bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Barometerstand bestimmt hat, so reducirt man sie auf die Volumina bei einer Temperatur von Null und einem Barometerstand von 28″. Gesetzt es sei der Barometerstand 27″ und die Temperatur 16° R. = 20° C. und das Volumen des trockenen Gases = V, so ist das Volumen des Gases bei 28″ und bei der nämlichen Temperatur $v = \frac{27}{28} V$, weil die Volumina der Gasarten mit dem Druck der Luft im umgekehrten Verhältniss stehen. Endlich ist das Volumen für eine Temperatur von Null

$$= \frac{1 + (0{,}00375)\ 0}{1 + (0{,}00375)20} v \text{ *)} = \frac{v}{1 + 20(0{,}00375)},$$

*) Nämlich das gesuchte Volumen für eine andere Temperatur (nach dem 100theil. Thermometer) ist $= \frac{1 + (0{,}00375)\ t}{1 + (0{,}00375)\ T} v$, wenn T die beobachtete und t die Temperatur ist, für welche die Reduction gemacht werden soll.

weil das Volumen der Gase mit jedem Grad des 100theiligen Thermometers um $\frac{1}{375}$ desjenigen Volumen zunimmt, das sie bei Null Temperatur haben. Noch ist zu bemerken, dass die atmosphärische Luft der Gefässe, wenn man sie nicht ganz ausgeschlossen, abzuziehen ist, indem man entweder vorher den Raum bezeichnet, den sie einnimmt, oder auch, wenn das in dem Wasser enthaltene nicht saure Gas blos in Stickgas besteht, den Sauerstoffgehalt des nicht sauren Gases und aus diesem die Menge der atmosphärischen Luft bestimmt.

Was die sauren Gasarten betrifft, so ist kohlensaures Gas gewöhnlich die einzige, welche in den Mineralwassern vorhanden ist. Oefters findet sich auch Schwefelwasserstoffgas. Die Menge des kohlensauren Gases kann auf verschiedene Art bestimmt werden.

1) Enthält das Mineralwasser eine beträchtliche Menge freie Kohlensäure und kein Schwefelwasserstoffgas, so kann man wieder das Gas durch Erhitzen des Wassers in einem Ballon über der Weingeistlampe entwickeln, und über Quecksilber auffangen. Man lässt sodann den ganzen Apparat mehrere Tage stehen. Das über dem Quecksilber angesammelte Wasser sättigt sich mit kohlensaurem Gas, und nimmt ein dem seinigen gleiches Volumen davon auf. Man lässt sodann durch Kalkwasser oder Kali das kohlensaure Gas verschlucken. Auf diese Art erhält man das Volumen der mit Wasserdampf beladenen gasförmigen Kohlensäure, für die Temperatur und den Barometerstand, wie sie gerade Statt finden, und zugleich das Volumen der im Wasser aufgelösten Kohlensäure für eben die Temperatur und denselben Barometerstand.

Was den ersten Theil der Kohlensäure betrifft, so bestimmt man auf die oben angegebene Weise den Umfang des trockenen Gases, und endlich reducirt man das Volumen der ganzen Menge Kohlensäure auf das Volumen derselben bei einer Temperatur von Null Grad, und bei einem Barometerstand von 28 Zoll, um die Vergleichung zu erleichtern.

Bei diesem Verfahren, die Menge des kohlensauren Gases zu bestimmen, ist es fast unvermeidlich, dass ein geringer Theil Kohlensäure verloren geht, wenn das Mineralwasser sehr reich daran ist, und daher bei der geringsten Erschütterung kohlensaures Gas entweicht.

2) Man entwickelt das kohlensaure Gas wieder durch Erhitzen des Wassers, fängt es in Kalk- oder Barytwasser oder in Bleiessig auf, und berechnet aus der Menge des erhaltenen kohlensauren Kalks, Baryts oder Bleioxyds das Gewicht und Volumen der freien Kohlensäure, die in einer bestimmten Menge des Wassers enthalten ist. Ein Liter kohlensaures Gas wiegt bei Null Temperatur und 28 Zoll Luftdruck 1,9814 Gramme, das ist, 31,88 Grane N. M. G. Hieraus ist zu berechnen, dass ein Gran Kohlensäure im gasförmigen Zustande bei Null Temperatur und 28 Zoll Luftdruck 1,58 Pariser Cubikzoll einnimmt. Daraus folgt weiter, dass ein Gran kohlensaurer Kalk = 0,689 Pariser Cubikzoll, und ein Gran kohlensaurer Baryt = 0,35249 Pariser Cubikzoll kohlensaures Gas ist.

Bei diesem Verhalten erhält man ziemlich genaue Resultate, nur muss man Acht haben, dass man im Verhältniss zu dem Kalkwasser keine zu grosse Menge Mineralwasser anwendet, und die Einwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre möglichst ausschliesst.

3) Man soll das beim Erhitzen des Wassers sich entwickelnde kohlensaure Gas in ein Gemisch von Ammoniakflüssigkeit und von einer Auflösung von Chlorcalcium leiten, dadurch entstehe kohlensaures Ammoniak, welches mit dem Chlorcalcium kohlensauren Kalk erzeuge u. s. w. Diess ist nicht die beste Verfahrungsart, indem, wie bekannt, oft lange Zeit gar keine Trübung erfolgt; ja, wenn man kohlensaures Wasser zu Ammoniakflüssigkeit, letztere im Ueberfluss, setzt und das Gemisch mit einer Auflösung von Chlorcalcium oder mit Kalkwasser zusammenbringt, so entsteht lange kein Niederschlag, während sowohl das kohlensaure Wasser allein im Kalkwasser, als kohlensaures Ammoniak, für sich allein, oder zu dem Gemische von kohlensaurem Wasser und Ammoniakflüssigkeit gesetzt, in Kalkwasser oder Auflösung von Chlorcalcium sogleich einen Niederschlag erzeugt.

Wenn sich nach längerer Zeit der Niederschlag einstellt, so hängt er sich sehr fest an die Wandungen des Gefässes an und kann nicht herausgenommen werden. Ueberdiess lässt sich wegen der Auflöslichkeit des kohlensauren Kalks in salzigen Flüssigkeiten kein gutes Resultat erwarten. Setzt man zu Chlorcalcium eine gewisse Menge Chlorammonium, so bewirkt

kohlensaures Ammoniak nach längerer Zeit nur ein wenig Niederschlag, und selbst beim Kochen und Concentriren der Flüssigkeit durch Abdampfen wird, ungeachtet eines Ueberschusses von kohlensaurem Ammoniak, nur ein Theil des Kalks ausgeschieden, ein anderer Theil bleibt aufgelöst und kann durch kleesaures Ammoniak gefällt werden. Versuche mit Chlorbaryum, statt mit Chlorcalcium, gaben keine günstigeren Resultate.

4) Man soll das Sauerwasser mit einem Gemisch von Ammoniakflüssigkeit und einer Auflösung von Chlorbaryum zusammenbringen, und den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandeln. Derjenige Theil des Niederschlags, der sich auflöst, wird als kohlensaurer Baryt betrachtet, erzeugt theils durch die freie Kohlensäure, die sich mit dem Ammoniak verbunden hat, theils durch die im Mineralwasser enthaltenen kohlensauren Verbindungen; letztere soll man durch die Analyse bestimmen, und die Menge des kohlensauren Baryts, welche sie erzeugen müssen, berechnen. Durch Abzug derselben von demjenigen Theile des Niederschlages, der sich aufgelöst hat, erhalte man die Menge des kohlensauren Baryts, der durch die freie Kohlensäure des Mineralwassers erzeugt worden sei. Dieses Verfahren ist in seinen Voraussetzungen irrig und giebt, selbst wenn es berichtigt ist, kein gutes Resultat. Eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser zeigt durchaus keine Einwirkung auf eine Auflösung von Chlorbaryum, und setzt man zu der Auflösung von Chlorbaryum Ammoniakflüssigkeit und sodann die Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser, so fällt mit dem kohlensauren Baryt zugleich der in der freien Kohlensäure aufgelöste kohlensaure Kalk unzersetzt nieder.

Auch eine Auflösung von reiner kohlensaurer Bittererde wirkt (Tage lang) nicht auf eine Auflösung von Chlorbaryum. Setzt man daher zu einem Mineralwasser, das kein kohlensaures Natron enthält, ein Gemisch von Ammoniakflüssigkeit und von Chlorbaryumauflösung, so entsteht ein Niederschlag, welcher (ausser schwefelsaurem Baryt, wenn das Wasser schwefelsaure Verbindungen enthält) aus den in der freien Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Verbindungen, und aus kohlensaurem Baryt besteht, der durch die freie Kohlensäure erzeugt worden ist. Versucht man nach diesen Berichtigungen

von dem vorgeschlagenen Verfahren Anwendung zu machen, so erhält man dessen ungeachtet kein richtiges Resultat, und wenigstens in gewissen Fällen, eine bei weitem geringere Menge kohlensauren Baryts, als die ganze Menge Kohlensäure erzeugen sollte.

5) Man mischt eine bestimmte Menge Mineralwasser mit Kalkwasser und bestimmt das Gewicht des Niederschlags. Eine gleiche Menge des Mineralwassers wird längere Zeit gekocht und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch destillirtes ersetzt, damit nichts ausgeschieden werde, als was durch Entfernung der freien Kohlensäure ausgeschieden werden muss. Den Niederschlag, der hierdurch entsteht, entfernt man nicht, sondern vermischt jetzt das Ganze ebenfalls mit Kalkwasser und bestimmt das Gewicht des ganzen Niederschlags. Man zieht sodann das Gewicht dieses Niederschlages von dem des erstern ab, und erhält so das Gewicht des durch die freie Kohlensäure erzeugten kohlensauren Kalks, woraus man die Menge der freien Kohlensäure berechnet. Diese Methode hat den Vorzug, dass die Auflöslichkeit der erzeugten kohlensauren Verbindung in salzigen Flüssigkeiten nicht schaden kann, wie bei der Methode 3 und 4, weil doch die Differenz immer dieselbe bleibt, und dass keine Kohlensäure verloren gehen kann, wie bei 1 und 2. Auch kann die ganze Menge der freien Kohlensäure ausgetrieben werden, weil das Kochen in offenen Gefässen geschieht.

Wir wollen uns hier nicht mit der Untersuchung anderer saurer Gasarten beschäftigen, sondern gehen zu den Versuchen über, die wir mit dem Canstatter Mineralwasser angestellt haben.

1) Ein Retörtchen wurde ganz mit Sauerwasser gefüllt und desgleichen die zum Auffangen des Gases bestimmten Gefässe; sodann wurde das Gas durch Erhitzen des Wassers entwickelt. 4 Maasse von diesem Gas, das Maass = 0,617 Pariser Cubikzoll, wurden durch Schütteln mit Kalkwasser bis auf einen Rest verschluckt, der in einem Eudiometer, zu welchem jenes Maass gehörte, gemessen wurde und $\frac{4}{25}$ = 0,16 Maasse betrug. Dieser Rest mit Wasserstoffgas vermischt, liess sich durch elektrische Funken nicht entzünden, und nach der Hinzumischung von etwas Sauerstoffgas und Verpuffung mittelst des elektrischen Funkens, betrug die Menge des verschwundenen Gases genau eben so viel, als wenn die nämliche Menge

Sauerstoffgas mit Wasserstoffgas allein verpufft wurde. Hieraus erhellt, dass das Sauerwasser kein Sauerstoffgas enthält, aber neben kohlensaurem Gas eine gewisse Menge Stickgas, welche in dem eben angeführten Versuche 0,04 von dem untersuchten Gas betrug.

Da jedoch das Wasser, womit das Maass gefüllt war, und das Sauerwasser, worüber sich das entwickelte Gas befand, ohne Zweifel wieder ein wenig Kohlensäure absorbirte, so ist die verhältnissweise Menge des Stickgases etwas geringer anzuschlagen.

2) 18 Maasse Sauerwasser wurden in einen gläsernen Ballon von 34 Maass Inhalt gebracht, das Gefäss mit destillirtem Wasser vollgefüllt und eine Röhre von $^4/_{25}$ Maass Inhalt damit verbunden. Ueber dem Quecksilber, über welchem das Gas aufgefangen werden sollte, befand sich ein wenig atmosphärische Luft $= {}^3/_{25}$ Maass, so dass die ganze Menge atmosphärische Luft der Gefässe $^7/_{25}$ Maass betrug, vorausgesetzt, dass sich kein Wasser in der Röhre befand. Nach Vollendung der Gasentwickelung befanden sich über dem Quecksilber 15 Maass Gas und 4 Maass Wasser. Die Temperatur des Quecksilbers betrug 25°, die der Atmosphäre 18° R., der Barometerstand war 27″. Der Apparat blieb mehrere Tage stehen; als am dritten Tage nachgesehen wurde, betrug die Menge des Gases 13 Maass. Die Temperatur des Quecksilbers und der Atmosphäre war 16° R., und der Barometerstand 26″, 11‴ = 26″, 916. Das über dem Quecksilber befindliche Gas und Wasser wurde mit Kalkwasser geschüttelt, so lange eine Absorption erfolgte. Der Rest betrug $^{14}/_{25} = 0{,}56$ Maass, folglich wurden 12,44 Maass verschluckt. Zu dem Rest wurden $^9/_{25}$ Sauerstoffgas und 2 Maass Wasserstoffgas gebracht und das Gemisch durch den elektrischen Funken entzündet. Nach der Verpuffung waren $\frac{34^1/_2}{25}$ verschwunden. Die nämlichen Mengen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas wurden für sich allein verpufft; das verschwundene Gas betrug $\frac{30^1/_2}{25}$, folglich waren bei der ersten Verpuffung $^4/_{25} = 0{,}16$ Maass mehr verschwunden, was 0,0533 Sauerstoffgas, folglich 0,25 atmosphä-

rische Luft anzeigt. Ziehen wir diese von dem Rest ab, welcher 0,56 betrug, so bleibt 0,31 Maass Stickgas.

Das über dem Quecksilber befindliche Wasser ist als mit kohlensaurem Gas gesättigt zu betrachten. Wir erhielten also aus 18 Maass Sauerwasser bei einer Temperatur von 16° R. oder 20° C., und einem Barometerstand von 26″, 916 erstens: 4 Maass in Wasser aufgelöstes kohlensaures Gas, d. i. 3,5768 kohlensaures Gas, bei einer Temperatur von Null und einem Barometerstand von 28″; zweitens: 12,44 Maass kohlensaures Gas mit Wasserdampf gemischt, d. i. 11,049 trockenes kohlensaures Gas, bei einer Temperatur von Null und einem Barometerstand von 28″, folglich kohlensaures Gas überhaupt für diese Temperatur und diesen Barometerstand 14,6258; drittens: 0,31 Stickgas mit Wasserdampf, d. i. 0,2753 trockenes Stickgas, bei einer Temperatur von Null und einem Barometerstand von 28″.

100 Volumina Sauerwasser würden demnach 81,25 Volumina kohlensaures Gas und 1,52 Stickgas enthalten.

Der nämliche Versuch wurde wiederholt mit Anwendung eines Ballons von 21¼ Maass Inhalt, und es wurden erhalten 15¾ Gas und 3¼ Maass Wasser. Nach mehreren Tagen betrug die Menge des Gases 14 Maass, bei einer Temperatur des Quecksilbers und der Atmosphäre = 16° R. und einem Barometerstand von 26″, 833. Nach dem Schütteln mit Kalkwasser zeigte sich ein Rest von 0,44, also verschluckt 13,56 Maass. Wir erhielten demnach aus 18 Maass Sauerwasser erstens: 3,25 Maass in Wasser aufgelöstes kohlensaures Gas, bei 16° R. und 26″, 833 Barometerstand, d. i. 2,89718 Maass kohlensaures Gas bei Null Temperatur und einem Barometerstand von 28″; zweitens: 13,56 Maass feuchtes kohlensaures Gas bei 16° R. und 26″, 833, d. i. 12,0069 trockenes kohlensaures Gas für 0° und 28″, folglich kohlensaures Gas überhaupt für diese Temperatur und diesen Barometerstand 14,90408 Maasse, d. i. auf 100 Volumina Sauerwasser 82, 8 Volumina kohlensaures Gas.

Der Versuch wurde noch ein Mal wiederholt mit dem Unterschiede, dass der Ballon von 21¼ Maass Inhalt unmittelbar aus der Bouteille mit Sauerwasser vollgefüllt wurde. Auch wurde dieses nur sehr allmählig erhitzt. Es gingen mehr als 14 Maass Gas über, ehe das Sauerwasser sich zu trüben an-

fing. Als das Wasser in die Röhre zurück zu steigen drohte, befanden sich über dem Quecksilber 2 Maass Wasser und 18 Gas, am folgenden Tage bei einer Temperatur von 8° R. und einem Barometerstand von 27″, 2‴ = 27″, 1666 2 Maass Wasser und 17 Gas.

Nach dem Schütteln mit Kalkwasser betrug der Rest 0,44 Maass, also wurden verschluckt 16,56. 21,25 Maass Sauerwasser geben also erstens: 2 Maass in Wasser aufgelöstes kohlensaures Gas bei 8° R. und 27″, 1666, d. i. 1,8698 Maass bei 0° und 28″; zweitens: 16,56 Maass feuchtes kohlensaures Gas bei 8° R. und 27″, 1666, d. i. 15,378 trockenes kohlensaures Gas für 0° und 28″, folglich kohlensaures Gas überhaupt für diese Temperatur und diesen Barometerstand 17,2478 Maass, d. i. auf 100 Volumina Sauerwasser 81,86 Volumina kohlensaures Gas.

3) 15 Maass Sauerwasser wurden in einen Ballon von 18 Maass Inhalt gebracht, das Gas über der Weingeistlampe entwickelt und in einer Bouteille in Kalkwasser aufgefangen, welches aus Brunnenwasser bereitet worden war. Es trat schon mit den ersten Gasblasen Trübung des Kalkwassers ein. Nach vollendeter Gasentwickelung wurde das Gas mit dem Kalkwasser geschüttelt, wobei sich ein Theil des Niederschlags in der Schale sammelte. Die Bouteille wurde hierauf verpfropft und der in der Schale befindliche Niederschlag sogleich auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,9 Gran; am andern Tage wurde die klare Flüssigkeit in der Bouteille abgegossen, und das Uebrige auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht von diesem Theile des Niederschlags betrug 11 Gr. Diesem nach gaben 18 Maass Sauerwasser, d. i. 9,255 Pariser Cubikzoll desselben 11,9 Gr. kohlensauren Kalk = 8,199 Pariser Cubikzoll kohlensaures Gas von 0° Temperatur und bei 28″ Barometerstand. Folglich geben 100 Volumina Sauerwasser 88,591 Volumina kohlensaures Gas.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschiede, dass nur 8 Maass Sauerwasser in den Ballon gebracht wurden. Die Menge des erhaltenen kohlensauren Kalks betrug 6,3 Gr., also gaben 8 Maass = 4,396 Pariser Cubikzoll Sauerwasser 6,3 kohlensauren Kalk = 4,3407 Pariser Cubikzoll

kohlensaures Gas, d. i. 100 Volumina Sauerwasser gaben 87,93 kohlensaures Gas.

Der nämliche Versuch wurde noch ein Mal wiederholt, statt des Ballons aber ein Retörtchen genommen. Die Menge des erhaltenen kohlensauren Kalks betrug 6,48, d. i. 100 Volumina Sauerwasser gaben 89,335 Volumina kohlensaures Gas.

Anstatt mit Brunnenwasser bereiteten Kalkwassers wurde nun auch mit destillirtem Wasser bereitetes Kalkwasser angewandt, und das Gas aus 10 Maass Sauerwasser durch Erhizzen in einem Retörtchen entwickelt, und in dem Kalkwasser aufgefangen, wobei jedoch einige Blasen entwichen. Die Menge des erhaltenen kohlensauren Kalks betrug 8 Gr., d. i. 6,17 Cubikzoll Sauerwasser gaben 5,512 Cubikzoll kohlensaures Gas; auf 100 Volumina Sauerwasser 89,173 Volumina kohlensaures Gas.

Eben derselbe Versuch wurde noch ein Mal wiederholt, mit Anwendung eines Ballons von 21¼ Maass Inhalt. Der erhaltene kohlensaure Kalk betrug 8,18 Gr., d. i. 6,17 Cubikzoll Sauerwasser geben 5,636 Cubikzoll kohlensaures Gas; auf 100 Volumina Sauerwasser 91,36 Volumina kohlensaures Gas.

4) 15 Maass Sauerwasser wurden in einen Ballon von 18½ Maass Inhalt gebracht, das Gas durch Erhitzen über der Weingeistlampe ausgetrieben und in einem Gemische von Ammoniakflüssigkeit und Auflösung von Chlorbaryum aufgefangen. Nachdem der Versuch einige Zeit gedauert, entstand eine starke Trübung; das Fläschchen wurde geschüttelt, sodann versiegelt und über Nacht hingestellt. Am andern Tage wurde filtrirt, ausgewaschen und getrocknet, das Gewicht des Niederschlags betrug 20,1 Gr., also 9,25 Cubikzolll Sauerwasser gaben 20,1 Grane kohlensauren Baryt = 7,09473 Cubikzoll kohlensaures Gas, d. i. auf 100 Volumina Sauerwasser 76,658 Volumina kohlensaures Gas.

Derselbe Versuch wurde später mit einer andern Mischung von Ammoniak und Chlorbaryum wiederholt, und der Ballon mit destillirtem Wasser beinahe vollgefüllt. Der erhaltene Niederschlag von kohlensaurem Baryt wog nur 18 Gr., also gaben 9,255 Cubikzoll Sauerwasser 18 Gr. kohlensauren Baryt =

6,35349 Cubikzoll kohlensaures Gas, auf 100 Volumina Sauerwasser 68,648 Volumina kohlensaures Gas.

5) 10 Maass Sauerwasser wurden zu einem Gemische von Ammoniakflüssigkeit und Auflösung von Chlorbaryum gesetzt und 21½ Gr. Niederschlag erhalten. Hiervon wurden 19 Gr. mit Salzsäure behandelt, wobei über 5,4 Gr. (schwefelsaurer Baryt) unaufgelöst blieben. Die 21,5 Gr. hätten über 6 Gr. zurückgelassen, die kohlensauren Verbindungen betrugen also höchstens 15,5 Gr., worunter die in der freien Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Verbindungen des Sauerwassers; aber 10 Maass Sauerwasser gaben etwas über 1,6 Gr. Niederschlag durch Kochen, d. i. durch Entfernung der freien Kohlensäure; folglich enthalten die 21,5 Gr. Niederschlag höchstens 13,9 Gr. kohlensauren Baryt, welcher durch die freie Kohlensäure erzeugt wurde, d. i. 6,17 Cubikzoll Sauerwasser gaben höchstens 4,890 Cubikzoll kohlensaures Gas, auf 100 Volumina Sauerwasser 79,40 Volumina kohlensaures Gas.

Derselbe Versuch wurde wiederholt und 20 Gr. Niederschlag erhalten. Hiervon wurden 17,6 Gr. mit Salzsäure behandelt, wobei über 5 Gr. unaufgelöst blieben. Jene 20 Gr. Niederschlag würden über 5,7 Gr. zurückgelassen haben. Diese abgezogen bleibt 14,3 Gr. und hiervon wieder 1,6 Gr. abgezogen, bleibt noch 12,7 kohlensaurer Baryt, welcher durch die freie Kohlensäure erzeugt wurde, d. i. 6,17 Cubikzoll Sauerwasser gaben höchstens 4,476 Cubikzoll kohlensaures Gas, auf 100 Volumina Sauerwasser 72,54 Volumina kohlensaures Gas.

6) 10 Maass Sauerwasser wurden in einer Bouteille mit Kalkwasser vermischt, und die mit Kalkwasser vollends gefüllte Bouteille verpfropft und hingestellt. Am andern Tage wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und das Uebrige filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlags betrug 11,3 Gr. Ferner wurden 10 Maass Sauerwasser in eine Abdampfschale gebracht und über ½ Stunde lang gekocht, indem gleich Anfangs und während des Kochens von Zeit zu Zeit destillirtes Wasser hinzugesetzt wurde, so dass keine Verminderung des Wassers Statt fand. Sodann wurde Kalkwasser hinzugesetzt und nach einigen Stunden filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der erhaltene Niederschlag wog 3,2 Gr. Diese von 11,3 abgezogen, bleibt 8,1 Gr. kohlensau-

rer Kalk, durch die freie Kohlensäure erzeugt, also 10 Maass = 6,17 Cubikzoll Sauerwasser gaben 8,1 Gr. kohlensauren Kalk = 5,5809 Cubikzoll kohlensaures Gas, d. i. auf 100 Volumina Sauerwasser 90,45 Volumina kohlensaures Gas.

Uebersicht der Resultate.

100 Volumina Sauerwasser gaben:

I. Beim Austreiben des Gases durch Wärme und Auffangen über Quecksilber:

1) 81,25 Volumina kohlensaures Gas
2) 82,80 - - -
3) 81,16 - - -

II. Beim Auffangen des Gases in Kalkwasser:

1) 88,59 Volumina kohlensaures Gas
2) 87,93 - - -
3) 89,33 - - -
4) 89,17 - - -
5) 91,36 - - -

III. Beim Auffangen des Gases in einem Gemische von Chlorbaryum und Ammoniak:

1) 76,65 Volumina kohlensaures Gas
2) 68,64 - - -

IV. Beim Vermischen des Sauerwassers mit Chlorbaryum und Ammoniakflüssigkeit:

1) weniger als 79,50 Volumina kohlensaures Gas
2) - - 72,54 - - -

V. Beim Vermischen des frischen und gekochten Sauerwassers mit Kalkwasser:

90,45 Volumina kohlensaures Gas.

Aus diesen Resultaten, in Verbindung mit dem, was vorher über die verschiedenen Verfahrungsarten, die Menge des kohlensauren Gases zu bestimmen, bemerkt wurde, folgern wir, dass 100 Volumina des Sauerwassers gegen 90 Volumina kohlensaures Gas enthalten.

Fixere Bestandtheile.

1) 2978 Gran Sauerwasser wurden durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, nachdem vorher Salpetersäure zugesetzt worden; zum Filtriren wurde Papier ange-

wandt, das vorher mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Das erhaltene Chlorsilber wog $17^{3}/_{10}$ Gr., auf 16 Unzen Sauerwasser 44,61 Gr. Chlorsilber = 11,005287 Gr. Chlor.

2) 3430 Gr. Sauerwasser wurden durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, nachdem vorher Salpetersäure zugesetzt worden. Zum Filtriren wurde wieder mit Essigsäure ausgewaschenes Papier angewandt. Der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wog $10^{1}/_{2}$ Gr. Auf 16 Unzen Sauerwasser 23,51 Gr. schwefelsaurer Baryt = 8,08038 Gr. Schwefelsäure.

3) 3523 Gr. Sauerwasser wurden durch kleesaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag von kleesaurem Kalk wog 8,68 Gr. Hiervon 7,5 im Platintiegel geglüht gaben 5 Gr. kohlensauren Kalk, der auch nach der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak sein Gewicht nicht verändert hatte. Die 8,68 Gr. Niederschlag aus 3523 Gr. Sauerwasser hätten 5,7866 Gr. kohlensauren Kalk gegeben, worin 3,26306 Kalk. 16 Unzen Sauerwasser enthielten demnach 7,1105 Gr. Kalk.

4) 6858 Gr. Sauerwasser wurden gekocht und nach Absonderung von dem dadurch entstandenen Niederschlag, welcher 6,5 Gr. wog, durch kleesaures Ammoniak gefällt, wodurch 7,5 kleesaurer Kalk erhalten wurde. Die davon abgesonderte Flüssigkeit wurde endlich durch eine gemeinschaftliche Auflösung von phosphorsaurem Natron und kohlensaurem Ammoniak gefällt und 5,3 Gr. krystallinischer Niederschlag erhalten. Hiervon wurden 4 Gr. geglüht und gaben 1,7 Gr. phosphorsaure Bittererde; die 5,3 Gr. Niederschlag aus 6958 Gr. Sauerwasser würden demnach 2,3525 Gr. phosphorsaure Bittererde = 0,82599 Bittererde gegeben haben, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 0,9249 Gr. Bittererde.

5) 1378 Gr. Sauerwasser wurden mit kohlensaurem Kali bis auf einige Unzen eingekocht, und dadurch 33 Gr. Niederschlag erhalten. Hiervon wurden $30^{1}/_{2}$ Gr. mit Salzsäure behandelt, wobei 2,9 Gr. unaufgelöst blieben. Zu der salzsauren Auflösung wurde Chlorammonium gesetzt und sodann durch kohlensaures Ammoniak der Kalk gefällt. Aus der übrigen Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Natron ein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher 11 Gr. wog und wovon

9,8 Gr. durch Glühen auf 4,8 Gr. reducirt wurden. Die 11 Gr. krystallinischer Niederschlag würden 5,38877 Gr. zurückgelassen haben. Demnach hatten 30,5 Gr. von dem durch das kohlensaure Kali erzeugten Niederschlag 5,3877 Gr. phosphorsaure Bittererde gegeben und der ganze aus 1378 Gr. Sauerwasser erhaltene Niederschlag, welcher 33 Gr. wog, würde 5,89 Gr. phosphorsaure Bittererde = 2,1375 Gr Bittererde gegeben haben, auf 16 Unzen Sauerwasser 1,1179 Gr. Bittererde.

6) 59031 Gr. Sauerwasser gaben durch Abdampfen in gelinder Wärme 329½ Gr. festen Rückstand, d. i. auf 16 Unzen 42,280 Gr. Dieser Rückstand wurde durch Austrocknen auf glühenden Kohlen im Platintiegel auf 299 Gr. reducirt, was auf 16 Unzen Sauerwasser 38,91 feste Theile giebt. Der Rückstand wurden mit heissem Wasser behandelt und nach einer halben Stunde wurde filtrirt und ausgewaschen. Die wässrige Auflösung gab durch Abdampfen 175,5 Gr. salzigen Rückstand, der durch Austrocknen auf glühenden Kohlen auf 172 Gr. reducirt wurde (also auf 16 Unzen 22,47). Die 172 Gr. Salzmasse wurden durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze verwandelt, und 198,141 Gr. erhalten, auf 16 Unzen Sauerwasser 25,791 Gr.

72 Gr. von dieser schwefelsauren Salzmasse gaben mit Platinsolution 1,9 Gr. Chlorplatinkalium. Die ganze Masse würde also 2,280 Gr. Chlorplatinkalium gegeben haben, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 6,802 Gr. desselben = 0,[illegible]2359 Kali.

Die übrigen 100 Gr. von der schwefelsauren Salzmasse wurden durch eine gemeinschaftliche Auflösung von phosphorsaurem Natron und kohlensaurem Ammoniak gefällt und gaben 10,6 Gr. Niederschlag. Hiervon 9 Gr. geglüht gaben etwas über 6,7 Gr. phosphorsaure Bittererde; 10,6 Gr. würden 7,90326 Gr. phosphorsaure Bittererde gegeben haben, was gleich 2,98 Bittererde = 8,5189 schwefelsaure Bittererde. 172 Gr. schwefelsaure Salzmasse würden demnach 14,4526 Gr. schwefelsaure Bittererde enthalten, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 1,8803 schwefelsaure Bittererde. Die ganze schwefelsaure Salzmasse beträgt auf 16 Unzen Sauerwasser 25,791 Gr. Ziehen wir hiervon ab 1,8803 Gr. schwefelsaure

Bittererde und 0,3742 Gr. schwefelsaures Kali, welches = 0,202359 Gr. Kali, so bleibt 23,53635 Gr. schwefelsaures Natron = 10,31369 Gr. Natron.

7) Das eben erhaltene Resultat wurde noch durch folgenden Versuch bestätigt. 24610 Gr. Sauerwasser wurden wieder bei gelinder Wärme abgedampft und gaben 158 Gr. festen Rückstand, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 43,065 Gr. Durch Austrocknen auf glühenden Kohlen wurde derselbe auf 130 Gr. reducirt, d. i. für 16 Unzen Wasser 39,008 Gr. feste Theile. Aus diesem Rückstande wurden durch Wasser 80 Gr. Salzmasse ausgezogen, welche durch weiteres Austrocknen auf 75 Gr. reducirt wurde.

Diese 75 Gr. Salzmasse wurden zuerst wieder mit Schwefelsäure behandelt, sodann die schwefelsaure Salzmasse mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt. In die von dem schwefelsauren Bleioxyd abgesonderte Flüssigkeit wurde hydrothionsaures Gas im Ueberfluss geleitet und nach Absonderung des dadurch erzeugten Schwefelbleies die Flüssigkeit gekocht und abgedampft. Die dadurch erhaltene essigsaure Salzmasse wurde in einem Platintiegel verkohlt, wobei sie zuerst mit einer sehr ausgedehnten Flamme brannte. Endlich wurde der kohlige Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Auflösung abgedampft. Es wurden 55 Gr. kohlensaures Alkali erhalten, auf 16 Unzen Sauerwasser 17,38 Gr. Nach dem vorigen Versuch enthielt diese Masse 0,2968 Gr. kohlensaures Kali = 0,2023 Kali. Diese 0,2968 Gr. abgezogen, bliebe 17,0832 Gr. kohlensaures Natron = 10,2789 Natron.

8) Der vom Wasser nicht aufgelöste Theil des durch Abdampfen erhaltenen festen Rückstandes von den beiden vorigen Versuchen, d. i. von 83641 Gr. Sauerwasser wurde mit einem Gemische von Salpetersäure und Salzsäure behandelt, die Masse zur Trockene abgedampft und das Auflösliche in der Wärme wieder in Wasser aufgelöst, nachdem von Neuem etwas Salzsäure zugesetzt worden war. Zu der erhaltenen Auflösung wurde noch ein Ueberschuss von Salzsäure gesetzt, um die Fällung der Bittererde zu verhindern, sodann durch Ammoniak das Eisenoxyd ausgeschieden. Es wurde etwas über 1 Gr. Niederschlag erhalten, wovon 0,7 Gr. durch Glühen auf 0,6 reducirt wurden. Demnach hätten 83641 Gr.

Sauerwasser 0,85 Gr. Eisenoxyd gegeben, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 0,08 Gr. Eisenoxyd.

9) 17284 Gr. Sauerwasser wurden bei gelinder Wärme abgedampft und 105,5 Gr. fester Rückstand erhalten, d. i. auf 16 Unzen 46,878 Gr. Dieser Rückstand wurde durch weiteres Austrocknen auf 87,7 Gr. reducirt, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 39,968 Gr. feste Theile. Der Rückstand wurde mit 2 Unzen Wasser behandelt und nach einer halben Stunde filtrirt und mit 6 Unzen heissem Wasser ausgewaschen. Die wässrige Auflösung wurde in gelinder Wärme abgedampft und der Rückstand durch Alkohol von 30° B. ausgezogen. Die weingeistige Auflösung wurde wieder fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand wieder mit Wasser aufgelöst und eine gemeinschaftliche Auflösung von phosphorsaurem Natron und kohlensaurem Ammoniak zugesetzt. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, welcher 3 Gr. wog, was 0,523 Gr. Bittererde = 1,218 Gr. Chlormagnium anzeigt, auf 16 Unzen Sauerwasser 0,5412 Chlormagnium.

Die ganze Menge des Chlors beträgt 11,0052 nach Versuch 1. Wir erhielten aber 0,5412 Chlormagnium = 0,4041 Chlor; ziehen wir dieses ab, so bleibt 10,6011 Gr. Chlor mit Natrium verbunden zu 17,5822 Gr. Chlornatrium.

In 17,5822 Gr. Chlornatrium sind 6,9811 Natrium = 9,3831 Natron enthalten, aber die ganze Menge des Natrons beträgt 10,31369 Gr. nach Versuch 6, folglich bleibt noch 0,93059 Natron, welches mit Schwefelsäure verbunden 2,1236 Gr. schwefelsaures Natron giebt.

Was der Alkohol nicht aufgelöst hatte, wurde wieder mit warmem Wasser aufgelöst, wobei ein höchst geringer Theil unaufgelöst blieb. Die Auflösung wurde durch kleesaures Ammoniak getrübt und gab 1,6 Gr. kleesauren Kalk, auf 16 Unzen 1,7109 Gr. = 0,375047 Gr. Kalk = 0,6622 Gr. schwefelsauren Kalk.

Derjenige Theil, den das Wasser nicht aufgelöst hatte, wog 37 Gr., d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 16,45 Gr., hiervon wurden 36 Gr. mit Salzsäure und Alkohol behandelt, wobei 20,66 Gr. schwefelsaurer Kalk unaufgelöst zurückblieben. Die 37 Gr. würden folglich 21,24 Gr. zurückgelassen

haben, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 9,4383 Gr. schwefelsaurer Kalk. Also ganze Menge des schwefelsauren Kalks 10,1005 Gr.

Die salzsaure Auflösung wurde beinahe zur Trockene abgedampft, sodann wieder mit Wasser verdünnt und nachdem Chlorammonium zugesetzt worden, mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, wodurch 11,1 Gr. kohlensaurer Kalk und Eisenoxyd erhalten wurde. Die 37 Gr. unaufgelöster Theil des Rückstandes würden also 11,4083 Gr. gegeben haben, d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 5,06918 Gr. Die übrige Flüssigkeit gab mit kleesaurem Ammoniak noch etwas über 3 Gr. kleesauren Kalk, welcher durch Glühen in 2,1 Gr. kohlensauren Kalk verwandelt wurde; also kommen auf das Ganze (37 Gr.) noch 2,1508 Gr., d. i. auf 16 Unzen Sauerwasser 0,95572 Gr. kohlensaurer Kalk. 16 Unzen Sauerwasser würden demnach 6,0249 Gr. kohlensauren Kalk und Eisenoxyd gegeben haben. Hiervon 0,08 Gr. Eisenoxyd abgezogen, bleibt, 5,9449 Gr. kohlensaurer Kalk. Zu der von dem kleesauren Kalk abgesonderten Flüssigkeit wurde eine gemeinschaftliche Auflösung von phosphorsaurem Natron und kohlensaurem Ammoniak gesetzt, wodurch noch 6 Gr. phosphorsaure Ammoniak-Bittererde erhalten wurden, auf 17284 Gr. Sauerwasser 6,166 Gr., also auf 16 Unzen 2,745 Gr. = 0,4782 Gr. Bittererde = 0,9878 Gr. kohlensaure Bittererde.

Die ganze Menge der Bittererde beträgt 1,1179 Gr. nach Versuch 5. Wir haben aber erhalten 0,5413 Gr. Chlormagnium = 0,4782 Gr. Magnium = 0,2282 Gr. Bittererde und 0,4782 Gr. Bittererde mit Kohlensäure verbunden, folglich bleibt noch 0,4115 Gr. Bittererde übrig, welche mit Schwefelsäure verbunden 1,2095 Gr. schwefelsaure Bittererde giebt.

1,2095 Gr. schwefelsaure Bittererde enthalten 0,7980 Gr. Schwefelsäure; ferner ist in 2,1236 Gr. schwefelsaurem Natron 1,1930 Gr. Schwefelsäure, und in 0,3742 Gr. schwefelsaurem Kali 0,1719 Gr. Schwefelsäure enthalten, zusammen 2,1692 Gr. Ziehen wir diese von der ganzen Menge Schwefelsäure ab, welche 8,0803 Gr. beträgt, nach Versuch 2, so bleibt 5,9174 Gr. Schwefelsäure mit Kalk verbunden zu 10,1256 Gr. schwefelsaurem Kalk, wonach die Menge von

dieser Verbindung, welche bei der Analyse = 10,1005 Gr. gefunden worden, zu berichtigen wäre.

Wir hätten demnach 10,1256 Gr. schwefelsauren Kalk, worin 4,2082 Gr. Kalk, und 5,9449 Gr. kohlensauren Kalk, worin 2,9023 Gr. Kalk, welches die Summe von 7,1105 Gr. Kalk giebt, übereinstimmend mit Versuch 3.

Nach diesen Versuchen und Berechnungen haben wir aus 16 Unzen des Sauerwassers erhalten:

17,5822 Gr.	Chlornatrium.
0,5412 —	Chlormagnium.
2,1236 —	schwefelsaures Natron.
0,3742 —	schwefelsaures Kali.
1,2095 —	schwefelsaure Bittererde.
10,1256 —	schwefelsauren Kalk.
5,9489 —	kohlensauren Kalk.
0,9878 —	kohlensaure Bittererde.
0,0800 —	Eisenoxyd.
38,9730 —	

Das Eisenoxyd ist nicht als solches, sondern als kohlensaures Eisenoxydul in dem Mineralwasser enthalten und 0,08 Gr. Eisenoxyd sind = 0,1169 Gr. kohlensaures Eisenoxydul.

Die übrigen Säuren und Salzgrundlagen sind auch keineswegs in den Mineralwassern selbst auf dieselbe Art verbunden, wie wir sie durch die Analyse erhalten, indem durch die Auflösungs- und Abdampfungsprocesse die Verbindungen verändert werden.

Nehmen wir an, dass die stärksten Säuren und Basen vorzugsweise mit einander verbunden seien, so enthielte das untersuchte Mineralwasser in 16 Unzen 0,2023 Gr. Kali mit 0,1719 Schwefelsäure zu 0,3742 schwefelsaurem Kali verbunden. Die übrige Schwefelsäure = 8,0803 — 0,1719 = 7,9084 wäre mit 6,1684 Natron verbunden zu 14,0768 schwefelsaurem Natron; das übrige Natron = 10,3136 — 6,1684 = 4,1452 wäre seinem Radical nach, dessen Menge = 3,0840, mit 4,6766 Chlor verbunden zu 7,7607 Chlornatrium, die sämmtliche Bittererde = 1,1179 wäre ihrem Radical nach, dessen Menge 0,6851, mit 2,0148 Chlor zu 2,700 Chlormagnium und das übrige Chlor = 11,0052 — (4,6766 + 2,0148) = 4,3138 wäre mit 2,5010 Calcium, dem Radical von 3,4669

Kalk, zu 6,8140 Chlorcalcium, und endlich der übrige Kalk = 7,1105 — 3,4379 = 3,6326 mit Kohlensäure zu 6,4204 kohlensaurem Kalk verbunden. Das Eisenoxydul, dessen Menge = 0,0719, wäre ebenfalls mit Kohlensäure verbunden, folglich enthielten 16 Unzen dieses Sauerwassers:

14,0768 Gr. schwefelsaures Natron.
0,3742 — schwefelsaures Kali.
7,7607 — Chlornatrium.
2,7000 — Chlormagnium.
6,8148 — Chlorcalcium.
6,4200 — kohlensauren Kalk.
0,1169 — kohlensaures Eisenoxydul.

Für diese Zusammensetzung spricht sowohl der Geschmack als die Wirkung dieses Mineralwassers nach Art des Glaubersalzes; auch spricht folgende Erfahrung weiter dafür. Beim Kochen gaben 16 Unzen desselben über 6,5 Gr. Niederschlag und das gekochte Wasser gab mit kleesaurem Ammoniak nur noch 8,394 Gr. kleesauren Kalk = 7,8 Gr. schwefelsauren Kalk, worin nur etwas über 3,7 Gr. Kalk, wie in 6,8 Gr. Chlorcalcium, während die Analyse über 10 Gr. schwefelsauren Kalk gab.

Zum Beschlusse wollen wir noch die Resultate der ältern Untersuchung, deren Herr Dr. Tritschler in der Vorrede zu seiner Beschreibung von Canstatts Mineralquellen erwähnt, mit denen der neueren Untersuchung, und mit denjenigen, welche Herr Apotheker Morstatt bei seinen Untersuchungen (nach unserer Berechnung) erhielt, zusammenstellen.

Nach Morstatt erhält man aus 16 Unzen dieses Sauerwassers:

Aeltere Untersuch. 1822.		Neuere Untersuch.
11,84 Gr.	Chlor	12,37 Gr.
12,30 —	Schwefelsäure . .	13,04 —
0,00 —	Kali	0,27 —
13,80 —	Natron	13,35 —
8,67 —	Kalk	7,37 —
0,79 —	Bittererde	1,47 —
0,09 —	Eisenoxyd . . .	0,11 —

Wir erhielten:

Aeltere Untersuchung 1829.		Neuere Untersuch.
10,75 Gr.	Chlor	11,00 Gr.
8,11 —	Schwefelsäure	8,08 —
0,24 —	Kali	0,20 —
10,96 —	Natron	10,31 —
7,21 —	Kalk	7,11 —
1,50 —	Bittererde	1,11 —
0,08 —	Eisenoxyd	0,08 —

Die geringen Verschiedenheiten können zum Theil darin ihren Grund haben, dass die neuere Untersuchung mit grösserer Vollständigkeit ausgeführt worden ist, wie denn namentlich die Menge der sämmtlichen Säuren, und Basen, mit Ausnahme der in den Verbindungen enthaltenen Kohlensäure, durch directe Versuche bestimmt wurde.

Was die Menge des kohlensauren Gases betrifft, so fand Morstatt in 16 Unzen oder 20,3 Würt. Dec. Cubikzoll

Bei der ältern Untersuch.	Bei der neuern Unters.
23,33 Würt. Dec. Cubikzoll kohlensaures Gas.	23,12 Würt. Dec. Cubikz.

Es kann aber auf diese Angaben kein Schluss gegründet werden, weil die Temperatur und der Barometerstand nicht angegeben sind.

Wir erhielten aus 16 Unzen oder 23,87 Pariser Cubikzoll dieses Sauerwassers:

Bei der ältern Untersuch. 1829	Bei der neuern Unters.
wenigstens 24,80 Par. Cubikzoll kohlensaures Gas.	höchstens 21,45 Pariser Cubikzoll *).

*) Mit dem Canstatter Sauerwasser aus der Sulzerrainquelle kommt auch das Berger Sauerwasser aus dem artesischen Brunnen des Tuchfabricanten Hrn. Klotz im Wesentlichen überein. Hr. Prof. Degen erhielt aus 16 Unzen desselben:

9,538 Gran Chlor.
6,974 — Schwefelsäure.
7,388 — Kalk.
1,832 — Bittererde.
0,225 — Eisenoxyd,

und aus 100 Volum. desselben 102,044 bis 103, 9 Vol. kohlensaures Gas, durch Kochen ausgetrieben, auf 337 Par. Linien und 0° Temperatur reducirt.

Aus den in der Dissertation angeführten und einigen schon früher angestellten Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

I. In Absicht auf den Werth der verschiedenen Verfahrungsarten, die Menge des in Sauerwässern enthaltenen kohlensauren Gases zu bestimmen.

1. Das Verfahren: das kohlensaure Gas durch Hitze auszutreiben und in einem Gemische aus Ammoniakflüssigkeit und Auflösung von Chlorcalcium aufzufangen, um aus der Menge des sich bildenden Niederschlags die Menge der Kohlensäure zu berechnen, taugt nichts.
2. Das Verfahren: das Sauerwasser mit einer Auflösung von Chlorbaryum und Ammoniak zu vermischen, den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, von der Menge des aufgelösten Theiles die durch die kohlensaure Verbindungen des Mineralwassers erzeugte Menge kohlensauren Baryts abzuziehen, und aus dem Reste die Menge der Kohlensäure zu berechnen, taugt eben so wenig.
3. Das Verfahren: das kohlensaure Gas durch Hitze auszutreiben und in Kalkwasser aufzufangen und aus der Menge des erzeugten Niederschlages die Menge der Kohlensäure zu berechnen, giebt ziemlich genaue Resultate.
4. Das von uns vorgeschlagene neue Verfahren: gleiche Quantitäten frisches und gekochtes Sauerwasser (ohne den durch Kochen bewirkten Niederschlag abzusondern) mit Kalkwasser zu vermischen und aus der Differenz in Gewicht der Niederschläge die Menge der Kohlensäure zu berechnen, verdient den Vorzug.
5. Das Verfahren: das kohlensaure Gas durch Hitze auszutreiben und über Quecksilber aufzufangen und zu messen, verdient noch eine weitere Prüfung.

II. In Absicht auf die Reaction der Stoffe auf einander, insofern sie bei der Bestimmung der Menge des kohlensauren Gases in Anschlag kommt.

1. Das freie Ammoniak hindert auf eine noch näher zu bestimmende Art die Reaction der Kohlensäure auf den

Kalk, während hinzugesetztes einfach kohlensaures Ammoniak augenblicklich reagirt.

2. Eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser reagirt nicht auf eine Auflösung von Chlorbaryum.

3. Setzt man zu einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser eine Auflösung von Chlorbarium und Ammoniak, so fällt der kohlensaure Kalk unzersetzt nieder.

4. Eine Auflösung von reiner kohlensaurer Bittererde reagirt nicht auf eine Auflösung von Chlorbaryum (in Zeit von 24 Stunden und bei gewöhnlicher Temperatur).

III. In Absicht auf die Zusammensetzung der Mineralwasser.

Die Säuren und Salzbasen scheinen in den Mineralwassern nach dem Gesetze verbunden zu sein, dass die stärksten Säuren und Basen vorzugsweise mit einander verbunden sind, und es lässt sich durch Versuche nachweisen, dass die Verbindungen durch die Abdampfungs- und Auflösungsprocesse verändert werden.

IV. In Absicht auf das Canstatter Wasser.

1. Das Canstatter Sauerwasser ist nicht ein kochsalziges, wie man bisher angenommen, sondern ein glaubersalziges Mineralwasser.

2. Dasselbe hat sich bei den neuern Ereignissen nicht oder wenig verändert. Wie es jedoch scheint, war es bei der letzten Untersuchung etwas schwächer an kohlensaurem Gas. Mögen daher immer diejenigen, denen es zukommt, vorsichtig darüber wachen, dass dieser Schatz unvermindert und ungeschwächt erhalten werde.

III.

Ueber einige Torfmoore in der Umgegend von Freiberg, vorzüglich über deren Wirkung als Bademittel,

von

W. A. Lampadius.

Vorwort.

Im Verlaufe dieses Sommers wurde mir angezeigt, dass die Frau Erbrichter Berndt in Kleinschirma, einem Dorfe an der Strasse von Freiberg nach Chemnitz, ¾ Stunden von Freiberg gelegen, sehr günstig ausgefallene Versuche mit Moorbädern zur Heilung gichtkranker Personen angestellt habe, und diese Versuche mit dem besten Erfolge fortsetze *). Ich erhielt dann auch mehrfache Aufforderungen, mich mit der chemischen Prüfung der zu besagten Bädern angewendeten Torfmoormassen zu beschäftigen. Obgleich nun diese Prüfung vorzüglich darauf berechnet war, die Bestandtheile dieser Masse in Rücksicht auf ihre Wirkung als Bademittel kennen zu lernen, so ergaben sich doch auch manche für den Chemiker nicht unwichtige Resultate bei derselben, und ich stehe daher nicht an, dieselbe sowohl für Aerzte als Chemiker, durch diese Zeitschrift bekannt zu machen.

Die ersten Versuche zu Moorbädern wurden mit der Masse des Torflagers bei Kleinschirma angestellt. Später fand man noch zwei ähnliche Torflager, das eine bei dem Dorfe Wegefarth und das zweite bei Purschendorf auf. Da das chemische Verhalten der Torfmassen letztgenannter Lager in der Hauptsache dem des ersten gleich kommt, so beschränke ich mich vorzüglich auf die Mittheilung der Erfahrungen über das Verhalten der Torfmasse bei Kleinschirma.

1) Vorkommen des Torfes bei Kleinschirma.

Es findet sich derselbe an der südöstlichen Seite des Dor-

*) Den ersten Versuch unternahm die thätige Frau schon im Sommer 1835, indem sie sich selbst durch diese Bäder von Gichtbeschwerden befreiete. Im Sommer dieses Jahres legte sie eine kleine Badestube an, und liess, zum Theil mit ärztlicher Zuziehung, die Moorbäder mit Erfolg gebrauchen. Es wurden verschiedene gichtkranke Arme unentgeltlich geheilt, und vermöge dieser günstigen Erfahrungen soll nun eine grössere Badeanstalt erbauet werden.

fes in einem Lager von 1 bis 4 Fuss Mächtigkeit als eine weiche Masse gleich unter dem Rasen. Das Lager liegt in einer zum Theil bewaldeten Wiesenschlucht ansteigend, hat grösstentheils nur 80—100 Fuss Ausdehnung in der Breite, und dessen Länge ist noch nicht genau bestimmt; jedoch fand ich 300 Schritt hinter dem jetzigen Angriffspuncte noch Torf nach Entblössung des Rasens. Auf jeden Fall aber gehört dieses Torflager zu den kleineren Hochtorfmooren unseres Erzgebirges. Es zieht sich in der Richtung von NW. nach SO. in der Schlucht mässig ansteigend hin. Der Rasen, mit welchem es bedeckt ist, liefert kein sonderliches Gras. Ich fand Carex und Juncusarten, Equisetum, Ranunculusarten, Rhinantus cristagalli, Caltha palustris, Rumexarten, Tussilago Farfara, Tanacetum vulgare, Oenanthe fistulosa, Mentha arvensis, Drosera rotundifolia, und hier und da Moose und Flechten. An mehreren Stellen liegt der Torf halbflüssig sogleich unter dem Rasen, so, dass man letztern mit der Hand durchbrechen und flüssige Torfmoormasse herausnehmen kann; an andern Stellen trägt der Rasen. Am untern Theile, wo das Lager abgebauet wird, hat sich Wasser *) in einigen Vertiefungen abgesondert; auch stehen nach oben zu hier und da kleine Partieen Wasser im Rasen. Unter dem abgebaueten Lager liegt hier und da eine dünne Thonschicht, und häufig derbe Quarzgeschiebe, worauf Gneis als Unterlage folgt.

2) Aeusseres Verhalten des Torfes.

Wie schon gesagt, liegt den Torf zum Theil als eine halbflüssige Masse unter dem Rasen. An dem Puncte hingegen, wo er gegraben wird, und das überflüssige Wasser sich verzogen hat, erscheint er als eine steife, schlüpfrige, schwarzbraune Masse, welche mit gebräunten feinen Rinden- und Wurzeltheilchen durchzogen ist. Der Geruch dieser Masse ist eigenthümlich humusartig-säuerlich. Von Hydrothiongase, welches einige Personen durch den Geruch wahrnehmen wollten, liess sich durch Reagentien nichts finden. An einzelnen Stellen finden sich eingemengt: halb vertorfte vegetabilische Theile, als Wurzeln, Rinden, Haselnüsse, grosse Pilze, Schwämme und

*) Von dem Gehalte dieses Wassers der Torfmasse wird weiter unten die Rede sein.

dergleichen. Zuweilen finden sich auch holzige Theile mit einem Anflug eines Harzes als gelblich weisses Pulver. Dieses Harz löst sich mit Hinterlassung einiger feinen Holztheilchen in Alkohol, Aether und flüssigem Kohlenschwefel auf, schmelzt durchsichtig braungelb zusammen und verbrennt mit Russ, unterscheidet sich daher kaum vom Fichtenharze.

1 Dresdner Kanne = 2 Pf. Leipz. Gewicht Wasser der steifen Torfmasse wiegt 2 Pf. 22 Loth, mithin der C.-F. Leipz. 88 Pf. 2 Loth. Nach dem Austrocknen erscheint die Torfmasse fest, spröde, zerreiblich, dunkelbraunschwarz und zerrieben etwa lichter von Farbe. 1000 Gewichtstheile der frisch gestochenen Masse verloren durch das völlige Austrocknen mittelst der Wärme des Sandbades 854,7 und hinterliessen 145,3 trockne Torfsubstanz.

3) Mechanische Zerlegung der Torfmasse.

Die jetzige Zubereitung der Moorbäder in Kleinschirma erfolgt so, dass man eine Quantität der Torfmasse in ein in einem Kessel hängendes Drathsieb bringt, den Kessel mit Wasser füllt und das Wasser erhitzt, während welcher Zeit man nun die feine Masse des Mineralmoores von der gröbern Torffaser mittelst steten Umrührens trennt. Die schwärzliche trübe Flüssigkeit wird dann in die Badewanne gelassen, und die Torffasern werden zur Seite gestürzt. Es war nun mithin zuförderst zu untersuchen, welche Bestandtheile theils im Wasser gelöst, theils fein mechanisch in demselben schwimmend, das Wirksame der Bäder ausmachen.

Es wurde daher eine gegebene Menge der steifen Torfmasse mit 10 Theilen ihres Gewichtes Wasser in einem blanken Kupferkessel aufgerührt, und die Masse eine Viertelstunde lang unter stetem Umrühren in gelindem Sieden erhalten. Nach diesem rührte man die noch warme Flüssigkeit durch ein Haarsieb, und wusch das Residuum noch einige Male mit lauem Wasser aus. Die zurückgebliebene Torffaser wurde getrocknet und gewogen. Die trübe Flüssigkeit, welche den eigentlichen Moor enthielt, wurde durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt, welches wegen ihrer schlüpfrigen Beschaffenheit gegen das Ende der Filtration sehr langsam ging. Sie hinterliess am Boden des Gefässes, aus welchem sie filtrirt wurde, sehr wenig

feinen glimmrigen Sand. Der zurückgebliebene Moor wurde ebenfalls getrocknet und gewogen, und das abgetröpfelte Wasser zu weiterer Prüfung zur Seite gestellt.

Mittelst dieser Behandlung gaben 1000 Theile frisch gegrabener Torfmasse von Kleinschirma bei drei Versuchen mit Massen von verschiedenen Puncten des Torfstiches genommen:

a) Aus der obern Schicht, dicht unter dem Rasen:

Trocknen feinen Moor . . .	87,2
- Torffaser *) . . .	57,8
	145,0.

b) 1 Fuss tiefer liegende Masse:

Feinen Moor . .	92,5
Torffaser . . .	43,7
	146,2.

c) Masse vom tiefsten Puncte des Lagers

Feinen Moor . .	107,3
Torffaser . . .	40,6
	147,9.

Es sind mithin durchschnittlich auf 100 Theile trockner Torfmasse von Kleinschirma 65 p. C. feiner in das Badewasser übergehender Moor zu rechnen. 100 Gewichtstheile der feuchten Masse geben 9,5 p. C. trocknen Moor an das Wasser ab.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass 100 Theile trockner Torfmasse 0,9 bis 1,3 p. C. im Wasser lösliche Bestandtheile bei dem Sieden mit demselben verlieren.

Wiederholte Versuche mit den Torfmassen von Kleinschirma, Wegefarth und Purschendorf zeigten, dass ihr Gehalt an feinem Moor abweichend sei; indessen erhielt ich niemals unter 60, mehrmals aber über 80 p. C. desselben.

4) Aufsuchung der als Bademittel wirksamen Bestandtheile in den durch die chemische Zerlegung erhaltenen Partieen der Torfmasse.

Da man, wie ich schon oben bemerkt habe, zum Theil geneigt war, den Schwefel als wirksamen Bestandtheil der aus Kleinschirmaer Torfmasse bereiteten Moorbäder anzunehmen, so

*) Getrocknet verbrannte diese aus gebräunten Wurzel-, Rinden- und Holztheilchen bestehende Faser schnell und mit lebhafter Flamme, wobei 1,2 p. C. einer leichten grauweissen Asche ohne Kaligehalt zurückblieben.

richtete ich natürlicher Weise meine Aufmerksamkeit zuerst auf einen solchen Gehalt. Ich begab mich zu dem Torflager selbst, liess von der Masse desselben eine Quantität frisch ausheben, in einen Haufen stürzen und in diesen von oben Vertiefungen anbringen, in welche ich Papiere mit salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd imprägnirt aufhängte. Es fand sich aber nach mehrstündigem Hängen der Papiere in den Höhlungen der Torfmasse keine Spur von Reaction des Hydrothiongases; auch fand ich den Geruch der Torfmasse keinesweges schwefelicht, sondern eigenthümlich torfsäuerlich. Eben so wenig zeigten die Reagentien in dem aus dem Torflager ausgesinterten, und in dessen Vertiefungen hier und da stehenden Wasser einen Schwefelgehalt. Dessen ungeachtet wurde an Ort und Stelle ein geräumiger Glaskolben mit feuchter Torfmasse gefüllt und verschlossen. Nach der Oeffnung desselben im Laboratorio versahe ich denselben mit einem Entbindungsrohre, setzte ihn in ein Wasserbad, und sperrte das gläserne Entbindungsrohr durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Nachdem das Wasser des Bades eine Stunde lang kochend den Glaskolben mit seinem Inhalte hinlänglich erwärmt hatte, waren Gasblasen durch das Sperrwasser gegangen, welche aber keine Spur von Bräunung oder Schwärzung oder eines metallisch glänzenden Häutchens, wohl aber eine geringe Menge eines weissen Präcipitats hervorbrachten. Letztere löste sich durch einige Tropfen hinzugefügter Salpetersäure auf, und schien kohlensaures Bleioxyd zu sein. Hiervon wurde ich sicherer überzeugt, als ich bei der Wiederholung des Versuches Barytwasser als Sperrungsmittel anwendete. Es enthielt also die Torfmasse einen geringen Gehalt an Kohlensäure, wahrscheinlich als Resultat der gährenden Zersezzung, in welchem sie sich befindet. Indessen ist diese Menge von Kohlensäure, welche ohnehin bei der Erhitzung der Torfmasse im Wasser grösstentheils ausgetrieben wird, zu geringe, als dass man ihr eine arzneiliche Wirkung im Badeschlamme zuschreiben könnte. Endlich kochte ich noch einen Theil der Torfmasse mit Aetzkalilauge und versetzte die Lösung in einer Entbindungsflasche mit dünner Salzsäure. Das hierbei sich entwickelnde Gas wurde durch schwache Silbersolution geleitet. Letztere wurde aber auch weder gebräunt noch geschwärzt.

Nach allem diesen kam ich zu der sichern Ueberzeugung, dass das als Bademittel Wirksame des in Rede stehenden Torfes weder Hydrothiongas, noch Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium, wie solche Bestandtheile wohl in einigen andern Mooren aufgefunden worden sind, sei*).

Da nun aber die aus der Kleinschirmaer Torfmasse bereiteten Schlammbäder sich mehrfach äusserst kräftig wirksam, namentlich bei höchst gichtkranken Personen gezeigt haben, so musste deren Wirkung vom Schwefel unabhängig in andern Bestandtheilen gesucht werden, und es ergab sich, dass dieselbe, wie man weiter sehen wird, quellsauren und humussauren Verbindungen zuzuschreiben sei.

a) Untersuchung des Wassers, welches auf verschiedene Weise mit der Torfmasse in Berührung gestanden hatte.

Zu dieser Untersuchung wendete ich 1) das natürliche dem Torfmoore entquellende Wasser; 2) das nach der Kochung der Torfmasse (s. S. 461) erhaltene an; 3) wurde trockner, fein zerriebener Mineralmoor lange mit Wasser ausgekocht; 4) liess ich dieses Pulver mit kaltem Wasser aufgerührt mehrere Tage lang in der Kälte digeriren, und 5) kochte ich auch die vom Moor abgesonderte Torffaser aus.

Das Wasser No. 1., von verschiedenen Puncten des Torflagers genommen, war farblos, ohne Geruch und von einem kaum merkbaren dumpfen bitterlichen Geschmack. No. 2. zeigte sich in grösseren Quantitäten etwas lichtbraun gefärbt, in Gläsern von geringem Durchmesser farblos. No. 3. war noch etwas dunkler gefärbt. No. 4. verhielt sich wie No 1. und No. 5. farb- und geschmacklos. Sämmtliche Wässer rötheten weder das Lackmus noch den Kohlaufguss. Wurden sie so weit eingedampft, dass sie bräunlich erschienen und ein Häutchen absetzten, so rötheten sie Lackmuspapier und Kohlaufguss, welches auf mehr concentrirte und abgesetzte Humussäure hindeutete. Das Wasser No. 5. zeigte diese Eigenschaft

*) Die Schwefelwasserquellen zu Nenndorf, chemisch-physikalisch und medicinisch untersucht v. Dr. d'Oleten und Dr. Mühler. Cassel 1836. Ferner: Döbereiner, über die Entstehung des Schwefelschlammes u. s. w. in Schweigg. J. d. Ch. u. Ph. B. VIII, S. 400 und Witting in Erdmann's J. f. techn. u. ök. Ch. B. I, S. 284 Untersuchung der Schlammbäder.

nicht; bei dem Wasser No. 3. trat sie am lebhaftesten hervor, und der Geschmack des eingedampften Wassers war bitterlich schwach säuerlich.

Es wurden nun diese verschiedenen Wässer mit allen den Reagentien, deren man sich bei der qualitativen Prüfung der Mineral- und gewöhnlichen Quellwässer bedient, behandelt, und es zeigte sich bald sehr bestimmt, dass alle diese Wässer mit Ausnahme von No. 5. ausser einer geringen Spur von schwefelsauren und hydrochlorsauren Salzen vorzüglich *quellsauren Kalk*, nebst ein wenig *quellsaurem Talk*, und einer geringen Menge *Humussäure* enthielten. Eisen und Manganoxydul, Gerbstoff und Thonerde auch Kali oder Natron konnten nicht aufgefunden werden, und von den beiden Alkalien zeigte sich weder eine Spur in der Asche des Moores noch in dem eingeäscherten Rückstande der eingedampften Torfwässer. Die genannten im Wasser gelösten Bestandtheile gaben sich zu erkennen:

1) Durch salpetersaures Silber. Wurde die Lösung in die Torfwässer No. 1 bis 4 eingetröpfelt, so entstand zuerst eine ganz schwache weisse Trübung von gebildetem Chlorsilber. Im Sonnenlichte wurde das so versetzte Wasser zuerst gelb, dann braun, trübte sich immer stärker und liess zuletzt einen *dunkel purpurfarbigen* Niederschlag ziemlich reichlich fallen.

*2) Salpetersaure Quecksilberoxydsolution *)* gab mit den Wässern einen *reichlichen gelben Niederschlag;* eben so die Lösung des *salpetersauren Oxyduls.*

3) Essigsaure Kupferoxydlösung brachte in den Wässern einen *lichtgrünen Niederschlag* zu Wege.

4) Kleesaures Ammoniak zeigte durch sich bald zeigenden weissen Präcipitat die Kalkerde an.

5) Die Talkerde konnte zuerst gefunden werden, wenn die

*) Berzelius in seiner interessanten Abhandlung über die durch ihn entdeckte Quellsäure (s. Poggendorff's Ann. 1833. No. 9.) sagt zwar S. 251: „Das quellsaure Quecksilberoxydsalz *scheint* löslich zu sein, da eine Auflösung von Quecksilberchlorid weder von der Quellsäure noch von deren Salzen gefällt wird". Wenn aber Salpetersäure durch Digestion mit rothem Quecksilberoxyd *völlig gesättigt* wird, so schlägt dieses Reagens sogleich aus sehr verdünnten quellsauren Salzen und aus concentrirter Quellsäure selbst gelbes quellsaures Quecksilberoxyd nieder.

Torfwässer bis auf den 20. Theil eingedampft, Häutchen von *Humussäure* absetzten. Wurde nun das eingedampfte Wasser filtrirt, so zeigte das *Aetzammoniak* einen geringen Niederschlag von Talkerde, welcher sich in kohlensaurem Natron auflösen liess.

Bei diesem Verhalten der Torfwässer habe ich nun noch zu bemerken, dass die Niederschläge 1, 2 und 3 am reinsten mit dem natürlichen Torfwasser so wie mit dem in der Kälte bereiteten künstlichen fielen. Die durch das Sieden des Wassers mit Torfmasse oder deren Moor bereiteten liessen, wegen etwa mit gelöster Humussäure, Niederschläge, die sich etwas dunkler zeigten, fallen, und es erschien das quellsaure Silberoxyd schwärzlich purpurfarben; das quellsaure Kupferoxyd licht-bräunlich-grün und das quellsaure Quecksilberoxyd licht-bräunlich-gelb.

Was die Quantität der in den Torfwässern aufgelösten genannten Bestandtheile anbetrifft, so habe ich nur das durch die Kochung der Torfmasse mit Wasser erhaltene Filtrat (s. S. 461.) einer quantitativen Prüfung unterworfen. Es schien mir dieses in Hinsicht auf seine Wirkung als Bademittel nöthig zu sein.

Es wurden daher 2 Pf. 22 Loth = 1 Dresdner Kanne Kleinschirmaer Torf mit 20 Pf. Wasser, wie oben S. 461 angegeben, behandelt, und das abfiltrirte Wasser zuerst in porcellainernen und später in einer tarirten kleineren Schale eingedampft. Die weit eingeengte Flüssigkeit wurde zuerst lichtbraun extractartig, und zuletzt trocken matt-glänzend und brüchig. Sie wog 33 Gran. Wenn nun 2 Pf. 22 Loth weiche frisch gestochene Torfmasse 12,5 Loth trockne enthalten, so beträgt das durch die Kochung mit Wasser ausgezogene 1,3 p. C. Würden nun zur Bereitung eines Bades etwa 20 Dresdn. Kannen Torfmasse nebst zwei Eimern Wasser zum Theil siedend verwendet, so würden in einem Bade 2 Loth 3 Q. quellsaurer Kalk mit seinem geringen Nebengehalte an quellsaurem Talk und Humussäure gelöst sich befinden.

Zum Schlusse dieses Abschnittes will ich noch angeben, wie ich mir eine etwas grössere Menge reiner Quellsäure zu ihrer Erkennung aus der in Rede stehenden Torfmasse darstellte. Ich kochte 50 Pf. der frischgegrabenen Masse mit einer hinreichenden Menge Wassers in einer blanken Kupferpfanne auf,

und liess das Sieden eine Stunde lang unterhalten. Das Decoct wurde sogleich, ohne den Fasertorf besonders zu trennen, durch zwei leinene Spitzbeutel abfiltrirt, wozu wegen der schleimigen Beschaffenheit des zu Filtrirenden mehrere Tage nach einander filtrirt werden musste. Während der Zeit ging die Eindampfung des Torfwassers in Porcellainschalen im grossen Sandbade vor sich. Das durch die Eindampfung erhaltene extractartige Salz liess sich leicht nach einigem Stehen mit ungefähr 10 Theilen kalten Wassers lösen. Bei der sehr langsam erfolgenden Filtration durch Druckpapier blieb braune Humussäure zurück. Das Filtrat wurde noch etwas verdünnt, und nun durch salpetersaure Quecksilberoxydsolution gefällt. Der voluminöse gelbe, sich wenig ins Bräunliche ziehende Präcipitat wurde auf einem Filter gesammelt und kalt edulcorirt. Noch feucht wurde derselbe leicht vom Filter genommen und in ungefähr 30 Theile kaltes Wasser getragen. In diese Gemenge liess ich nun so lange Hydrothiongas eintreten, als noch etwas zersetzt wurde. Es fiel reichlich Schwefelquecksilber nieder. Vor der Filtration erhitzte ich das trübe Fluidum so lange, bis kein Geruch von Hydrothiongas mehr wahrzunehmen stand. Das Filtrat gab mir nun eine ziemlich stark sauer reagirende bräunlich-gelbe Flüssigkeit. Es war eine ziemlich starke Lösung von Quellsäure im Wasser, wahrscheinlich noch durch eine kleine Menge Humussäure gefärbt. Einen Theil dieser liquiden Quellsäure verwendete ich zu der Erkennung ihrer Eigenschaften, wobei ich ganz nach Berzelius arbeitete und durchaus übereinstimmende Resultate erhielt. Den übrigen Theil der Säure dampfte ich in dem von mir in diesem Journal B. IV, S. 388 angegebenen Apparate, wobei ich den Schnabel des Helmes, um Luftzutritt zu verhüten, eine Linie tief in Sperrwasser einsenkte, ein. Von einer Krystallisation der Säure war dabei nichts zu bemerken, sondern ich erhielt eine lichtbräunlich-gelbe, in Syrupsconsistenz durchsichtige ganz trocken aber undurchsichtige Quellsäure. Sie löste sich sehr leicht im Wasser wieder auf, wodurch sie sich vorzüglich von der Humussäure unterscheidet. Bei dieser Lösung blieben einige bräunliche Flocken zurück. Löste ich von der trocknen Säure etwas in erwärmter Salpetersäure auf, so verschwand die bräunliche Farbe der Lösung völlig; sie

wurde lichtgelb und völlig durchsichtig. Welche Wirkung hier die Salpetersäure hervorbringt, müssen noch sorgfältige Versuche bestimmen. Ich habe vor der Hand nur so viel bemerkt, dass die in Salpetersäure aufgelöste und bis zum Lichtgelben entfärbte Quellsäure mit den Reagentien alle Erscheinungen einer reinen Quellsäure zeigte.

Da mir anderweitige Geschäfte die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes nicht erlauben, so führe ich nur noch die Erfahrung an, dass der aus den Torfwässern durch Eindampfung erhaltene quellsaure Kalk durch Schwefelsäure zersetzt, ebenfalls eine, obgleich nicht so reine, Quellsäure giebt.

b. Chemische Bearbeitung des feinen Mineralmoores des Torfes von Kleinschirma.

Wenn nach vorherstehenden Erfahrungen als wahrscheinlich angenommen werden kann, dass der in dem heissen Wasser aufgelöste quellsaure Kalk Wirksamkeit als Bademittel äussert, so dürfte doch wohl vorzüglich noch auf die erweichende Eigenschaft des eigentlichen Badeschlammes, welcher so fein zertheilt auf die Haut des Badenden einwirkt, Rücksicht zu nehmen sein. Wäre diese Wirkung der feinen schlüpferigen Beschaffenheit des Schlammes allein zuzuschreiben, so würde ein erwärmter feiner Lehm- oder Thonschlamm dieselben Dienste leisten können.

Da nun Sprengel (s. Erdmann's Journ. für technische u. ökonom. Chemie B. XVII, S. 207) von dem feinen Schlamme der Moore bemerkt: „er bestehe zwar auch aus Humussäure und humussauren Salzen, enthalte aber noch Körper, deren Natur näher zu untersuchen sein möchte, er enthalte z. B. eine Substanz, welche *Stickstoff* zu besitzen scheine, *welche auf die Haut einen Reiz hervorbringe*, weshalb man ihn auch als *Heilmittel in Schlammbädern* anwende," so richtete ich zuförderst meine Aufmerksamkeit auf die Auffindung eines solchen eigenthümlichen Stoffes. Schon die vorstehende Prüfung der Torfwässer, noch mehr aber die fortgesetzte Untersuchung des Mineralmoores, zeigten mir, dass der Azotgehalt desselben von quell- und quellsatzsauren Verbindungen herzuleiten sei. Um etwa einen besondern azothaltigen Stoff auszuziehen, behandelte ich den ausgekochten, völlig ausgetrockneten, fein gepülverten

Mineralmoor digerirend mit *absolutem Alkohol*, mit *Schwefeläther*, mit *liquidem Kohlenschwefel* und mit *rectificirtem Terpenthinöl*. Der Alkohol wurde kaum merklich gefärbt, röthete das Lackmus nicht, und zeigte mithin keine freie Humussäure in dem Moore an, hinterliess nach der Eindampfung ein wenig gelblichweisses Harz. Dasselbe fand sich im Aether und der Kohlenschwefel, so wie das ätherische Oel, setzten nach der Verdunstung eine kleine Spur eines weichen Harzes, welches Wachsharz zu sein schien, ab.

Ein Verkohlungsversuch mit 400 Gr. Mineralmoor gab 66 Gran flüssiges Destillat, aus einer bräunlichen Fettigkeit und einem lichtbraunen Wasser bestehend; letzteres enthielt *kohlensaures Ammoniak* nebst einer Spur von *essigsaurem Ammoniak*. Bei der Verkohlung hatten sich 102 Cubikzoll Gas entwickelt, welches aus kohlensaurem Gase, Kohlenoxydgase, Einfach- und Doppelt-Kohlenwasserstoffgase nebst etwas *Stickgase* bestand. Durch das Glühen des Mineralmoors mit Kupferoxyd wurden Wasser, Kohlensäure und *Stickgas* erhalten, mithin durch diese Versuche der Stickstoffgehalt des Moores hinreichend bestätigt.

Anderweitige qualitative Versuche mit dem gepülverten Moor wurden noch folgende angestellt:

a) Durch mehrfache Auskochungen mit Wasser wurde noch etwas quellsaurer Kalk ausgezogen.

b) Salzsäure entnahm dem Moore Thonerde nebst Spuren von Kalk- und Talkerde, nebst Eisen- und Manganoxyd.

c) 100 Gran gepülverter Moor wurden mit 2 Gran basisch kohlensaurem Natron in 300 Gran Wasser gelöst, digerirt. Desgleichen 100 Gr. mit 2 Gran basisch kohlensaurem Kali, und eben so viel mit 2 Gran basisch kohlensaurem Ammoniak. Die Filtrate dieser Lösungen waren gelbbräunlich und verriethen durch die Reagentien viel *Quell*- und wenig *Humussäure*.

d) Grössere Mengen der Alkalien mit Wasser zur Extraction angewendet, gaben dunkelbraune Filtrate, die, mit Essigsäure gesättigt, viel *Humussäure* fallen liessen.

e) Es wurden 200 Gran gepülverter Moor in einer porcellainen Schale mit 600 Gran Wasser zum Sieden gebracht. Das Decoct röthete das Lackmuspapier nicht. Dessen ungeachtet nahm die siedende Masse 49,5 Gran krystallisirtes basisch koh-

lensaures Natron unter schwachem Aufbrausen auf, bevor sie das Curcumapapier zu bräunen anfing.

f) Kalk- und Barytwasser mehrere Tage lang mit dem gepülverten Moor in Verbindung stehend, zogen Quellsäure nebst einer geringen Menge Humussäure aus.

g) Aetzkalilauge wurde bis zur Trockne mit dem Moorpulver gekocht, und es bildete sich bei der Aufweichung mit Wasser eine ganz dunkelbraune Flüssigkeit, welche filtrirt einen Antheil in Kali nicht auflöslichen Humus zurückliess.

h) Die Einäscherung von 500 Gran des nicht ausgekochten, sondern mit kaltem Wasser ausgeschlämmten und wieder getrockneten Moores gab 216 Gran einer blassröthlich grauen Asche, in welcher vorwaltend *Thonerde*, sodann etwas kohlensaure Kalkerde, wenig Eisen- und Manganoxyd, kohlensaure Talkerde, Kieselerde, eine Spur von Gips und phosphorsaurer Kalkerde, aber weder Kali noch Natron zu finden waren.

i) Die feuchte Moormasse wurde mit trocknem Aetzkali, und auch eben so mit Aetzkalkmehl aufgerieben, um zu sehen, ob sich dabei etwa Ammoniak entwickele, von welchem aber keine Spur wahrzunehmen war.

Wenn ich nun aus allen diesen Versuchen den Schluss ziehen konnte, dass der untersuchte Mineralmoor eine reichliche Menge quell- und humussaurer Basen enthalte, so blieb mir doch noch eine genauere Prüfung, bei welcher ich mich überzeugen wollte, ob nicht auch die Quellsatzsäure einen Mischungstheil des Moores ausmache, vorzunehmen übrig. Bei dieser Prüfung verfuhr ich daher grösstentheils nach der Angabe des verdienstvollen Berzelius.

Es wurden 400 Gran fein zerriebenen Mineralmoors mit eben so viel trocknem Aetzkali und 10 Mal so viel Wasser bis zur völligen Zersetzung in einer Porcellainschale über der Spirituslampe eine Stunde lang gesotten, und während des Siedens das verdunstende Wasser durch nachgegossenes ersetzt. Die fast schwarzbraune, beinahe syrupsdicke Masse wurde mit noch mehr heissem Wasser verdünnt, filtrirt und ausgesüsst. Dieser mechanische Process war äusserst langweilig. Die braune Solution filtrirte sich in spärlichen Tropfen, zog sich stark in das Seihepapier, und ich bedurfte zum Filtriren und völligen Aussüssen eine ganze Woche Zeit. Es war auf dem Filter

ein schwarzbrauner Humus, der sich nicht weiter in Aetzkali auflöste, und bei der Verkohlung kein Ammoniak gab, zurück geblieben. Er wog 102,7 Gran. Die filtrirte Flüssigkeit, nebst dem in reichlicher Menge erhaltenen, und durch Eindampfung concentrirten Aussüsswasser, wurde mit Essigsäure übersättigt. Es fiel dabei *Humussäure* in braunen Flocken nieder, welche wieder abfiltrirt wurde *). Die abfiltrirte Flüssigkeit hatte nun eine lichtbraune Farbe. Ich versetzte sie mit noch etwas Essigsäure, und sodann mit essigsaurem Kupferoxyd, wobei sich ein *brauner Präcipitat* in ziemlicher Menge absetzte, welcher durch Filtration abgesondert wurde. Das Aussüssen unternahm ich mit kaltem Wasser, und hob das Aussüsswasser für sich auf. Ich versetzte nun einen geringen Theil des sauren Filtrats mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zur Probe, und ein gelber Niederschlag zeigte mir schon das Vorhandensein der Quellsäure an. Den grössern Theil des Filtrats vermischte ich bis zur völligen Sättigung mit basisch kohlensaurem Ammoniak, und erhitzte dabei die Flüssigkeit im Sandbade, wobei quellsaures Kupferoxyd von blassgraugrüner Farbe in Menge niederfiel. Später wurde dieses Präcipitat noch feucht durch Hydrothiongas zersetzt, und gab die *Quellsäure* mit allen ihren Kennzeichen.

Um nun die Quellsatzsäure aufzufangen, entnahm ich das oben durch essigsaures Kupfer erhaltene braune Präcipitat dem Filter, vermengte dasselbe mit einer reichlichen Menge schwach essigsauren Wassers und liess das Gemenge ein Mal aufkochen. Es löste sich bis auf einige ganz dunkelbraune Flocken zu einer lichtbraunen Flüssigkeit auf. Die durch Filtration abgesonderte flockige Masse verhielt sich bei der Kochung mit kohlensaurem Kali und Wasser, wie humussaures Kupferoxyd. Die braune säuerliche Flüssigkeit engte ich durch Eindampfung bis auf etwa den vierten Theil ein. Sie hatte sich nach dem Erkalten etwas getrübt, und wurde in diesem Zustande durch Schwefelhydrothiongas zersetzt. Von dem Schwefelkupfer abfiltrirt, erhielt ich eine braune Flüssigkeit, welche das Lackmus stark röthete, und von einem herben, kaum säuerlichen

*) Diese Humussäure zeigte bei weitern Untersuchungen einen kleinen Kieselgehalt nach ihrer Verbrennung.

Geschmacke war. Ich dunstete die liquide Säure bis zur Trockne ein, und es blieb eine schwarzbraune glänzende Masse zurück. Wurde diese zerrieben und in Wasser gebracht, so löste sie sich ziemlich leicht in Wasser auf, wodurch sie sich hinlänglich von der Humussäure unterscheidet. Der absolute Alkohol löste diese Säure bis auf einen geringen schwärzlichen Rückstand (wahrscheinlich Schwefelkupfer) auf. Auch diese Lösung reagirte stark auf Lackmus. Mit Alkalien gesättigt gab diese Säure braune Solutionen, welche durch essigsaures Kupfer braun gefällt wurden.

Diesem allen zu Folge hatte ich also wirklich Quellsatzsäure erhalten, welche sich von der Humussäure durch grössere Löslichkeit im Wasser, so wie dadurch unterscheidet, dass ihre Verbindung mit Kupferoxyd zwar schwerlöslich, im Wasser aber doch nicht unlöslich, wie humussaures Kupferoxyd, ist. Quellsäure und Quellsatzsäure sind mit den Basen wohl, wie es scheint (s. die Versuche dieses Abschnittes c, f), näher verwandt als die Humussäure. Um nun die Basen, mit welchen die Quellsäure, die Quellsatzsäure und die Humussäure in dem Mineralmoor in Verbindung stehen, kennen zu lernen, war noch ein besonderer Versuch nöthig. Es wurde daher ein neuer Antheil von dem gepülverten und ausgekochten Moor mit Aetzkali im Uebermaass aufgeschlossen, die erhaltene Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt und ein wenig übersättigt. Ohne sie zu filtriren, tröpfelte ich nach und nach so lange Quecksilberoxydsolution in das Liquidum, bis ich keine Zunahme der Trübung mehr bemerkte, und brachte darauf die ganz trübe braune Masse auf ein Filtrum. Da sich in dem Filtrat etwas überflüssig zugesetzte Quecksilbersolution fand, so musste diese durch eingeleitetes Hydrothiongas entfernt werden. In der so gereinigten Flüssigkeit fand ich nun auf dem sehr bekannten Wege durch die Reagentien *viel Thonerde*, weniger Talk- und Kalkerde; etwas Eisenoxyd und eine Spur von Manganoxyd. Da sich nun trotz der vorherigen Auskochung mit Wasser, wodurch quellsaurer Kalk nebst ein wenig quellsaurem Kalk ausgezogen war, dennoch Kalk- und Talkerde in dem Moor fanden, so musste diese wohl als basisch mit den Säuren im Moor verbunden sein.

Nach Beendigung aller vorstehenden, grösstentheils

qualitativen Bearbeitungen des Moortorfes von Kleinschirma, hätte nun noch eine quantitative Analyse nachfolgen können. Da es mir aber zu dieser, wie man leicht einsieht, mehrere Monate erfordernden Arbeit an Zeit mangelte, und ich der Hauptaufgabe vorliegender Arbeit: die wirksamen Bestandtheile des Moors als Bademittel aufzusuchen, glaube hinreichend entsprochen zu haben, so stelle ich nur im Nachfolgenden noch die Hauptresultate der vorhergehenden Untersuchungen auf.

5) Resultate der vorhergehenden Untersuchungen.

A. Es enthalten 1000 Gewichtstheile der frisch gegrabenen Torfmasse von Kleinschirma, im Durchschnitt mehrerer Untersuchungen:

a) *Braune lichte Torffaser*, welche 1,2 p. C. einer leichten grauweissen Asche enthält . . .		43,2
b) Feinen schwarzbraunen *azothaltigen Mineralmoor*, bestehend		
α) aus quell- quellsatzsaurem und humussaurem Thon, Kalk, Talk, Eisen u. Manganoxyd	60,2	
β) aus nicht saurem Humus	20,1	92,6
γ) durch Salzs. ausziehbaren erdig. Theilen	12,3	
c) In siedendem Wasser löslichen *quellsauren Kalk*, nebst etwas dergleichen Talk, mit Spuren von Humussäure, Gips und salzsaurem Kalk .		13,3
d) Der Torfmasse *adhärirendes Wasser* .		620,1
e) *Hydratwasser* der Torfmasse		200,5
f) Feinen der Torfmasse beigemengten glimmrigen Sand		21,2
g) Spuren von *Kohlens.*, *Harz* u. *Wachsharz*		
		990,9
Verlust:		9,1
Summa:		1000.

B. Die in der Torfmasse als Bademittel wirksamen Substanzen sind: der lösliche Antheil c) und die Masse b), welche zwar kaum löslich, aber höchst fein zertheilt, hydratisch aufgequollen, als sehr schlüpfrige weiche Masse im Wasser schwimmend, auf die Haut erweichend und reizend wirkt.

Es darf uns Letzteres nicht befremden, da auch in andern Bädern dergleichen fein zertheilte Substanzen wirksam sind. So z. B. wirken Bäder, in welchen Eisenoxydul oder Oxyd nur fein

mechanisch schwimmt, dennoch roborirend auf die Haut, und bekanntlich sind dergleichen Bäder, welche man durch Ablöschen von glühendem Eisen in Wasser bereitet, und in welchen nur fein zertheiltes Oxyd schwimmt, zu den stärkenden gezählt worden.

C. Wollte man, was den Herren Aerzten überlassen bleibt, versuchen, die im Wasser löslichen Bestandtheile solcher Moorbäder zu vermehren, so dürfte man ihnen nur eine angemessene, nicht zu grosse Menge von Pottasche oder Soda zusetzen, und man würde dann eine verhältnissmässige Menge von quell- und humussaurem Kali oder Natron in das Badewasser bringen können.

Uebrigens scheinen in dergleichen Moortorfmassen zwei Humusarten, die eine vegetabilischer Art, welche die Humussäure erzeugt, und die andere animalischer Art, die Quellsäuren erzeugend, vorhanden gewesen und noch vorhanden zu sein, und bei künftigen Analysen der Torfarten, vorzüglich des Moortorfes, müssen wir stets auf die Möglichkeit eines Gehaltes von Quellsäuren *) mit Rücksicht nehmen.

*) Es muss hier noch bemerkt werden, dass schon in der oben angeführten Schrift von den Herren D'Oleten und Wöhler eines Gehaltes der Quellsäuren in dem Neundorfer Badeschlamm gedacht wird.

mechanisch schwimmt, dennoch roborirend auf die Haut, und bekanntlich sind dergleichen Bäder, welche man durch Ablöschen von glühendem Eisen in Wasser bereitet, und in welchen nur fein zertheiltes Oxyd schwimmt, zu den stärkenden gezählt worden.

C. Wollte man, was den Herren Aerzten überlassen bleibt, versuchen, die im Wasser löslichen Bestandtheile solcher Moorbäder zu vermehren, so dürfte man ihnen nur eine angemessene, nicht zu grosse Menge von Pottasche oder Soda zusetzen, und man würde dann eine verhältnissmässige Menge von quell- und humussaurem Kali oder Natron in das Badewasser bringen können.

Uebrigens scheinen in dergleichen Moortorfmassen zwei Humusarten, die eine vegetabilischer Art, welche die Humussäure erzeugt, und die andere animalischer Art, die Quellsäuren erzeugend, vorhanden gewesen und noch vorhanden zu sein, und bei künftigen Analysen der Torfarten, vorzüglich des Moortorfes, müssen wir stets auf die Möglichkeit eines Gehaltes von Quellsäuren *) mit Rücksicht nehmen.

*) Es muss hier noch bemerkt werden, dass schon in der oben angeführten Schrift von den Herren D'Oleten und Wöhler eines Gehaltes der Quellsäuren in dem Nenndorfer Badeschlamm gedacht wird.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Chemische Notizen,*

von

Rudolph Böttiger,
Docenten der Physik und Chemie beim physikal. Verein zu Frankfurt a. M.

I. Ueber das von Braconnot jüngst mitgetheilte Verfahren, auf Zink u. s. w. zu schreiben.

Mischt man einen Theil krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd mit einem Theile Salmiak und ½ Theile Kienruss recht gleichförmig in einer porcellanenen Reibschale, und fügt, nachdem diess geschehen, nach und nach 10 Theile destillirtes Wasser hinzu, so erhält man nach Braconnot eine Tinte, die, mittelst einer gewöhnlichen Schreibfeder auf blank gescheuertes Zinkblech aufgetragen, nach einigen Tagen Trocknens, weder durch Reiben, noch durch Witterungseinflüsse soll ausgelöscht werden können, und sich daher vorzüglich eigne, um Pflanzen und andere Gegenstände zu etiquettiren. Da ich diese von Braconnot empfohlene Tinte dargestellt und gefunden, dass sie vollkommen ihren Zweck erfüllt, so nehme ich keinen Anstand, dieselbe ebenfalls zu dem besagten Zwecke zu empfehlen. Die Tinte fliesst ziemlich gut aus der Feder, aber es bedarf dennoch einiger Uebung, um damit *feine* Züge auf Metallflächen aufzutragen. Eine mit dieser Tinte beschriebene blankgescheuerte Zinkplatte, auf welche die Schrift etwa 36 Stunden zuvor aufgetragen worden war, wurde zur Probe längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, und überdem noch mit einem Tuche gerieben, die Schrift ward aber dadurch nicht im mindesten verändert. Was die Bezeichnung *eiserner* Gefäs-

se, Schlüssel u. dgl. betrifft, wozu diese Tinte gleichfalls von Braconnot empfohlen wird, so habe ich diese Angabe nicht bestätigt gefunden, indem wiederholt angestellte Versuche gelehrt, dass diese Tinte überhaupt zur Bezeichnung von Platin-, Zinn-, Blei-, Kupfer-, Tomback- und Eisengeräthschaften sich keineswegs eignet. Auf Messing haftet sie ziemlich gut, auf *Silber* und *Zink* aber ganz *vortrefflich*.

II. Ein Beitrag zu den sogenannten Nobilischen Farben.

Es ist bekannt, dass, wenn man in einem Glase feine Kupferfeilspäne mit einer gesättigten Lösung des Salmiaks in Wasser so weit überschüttet, dass noch $\frac{1}{3}$ des Glases dem Raume nach leer bleibt, und alles zu wiederholten Malen, ohne dabei das Glas zu öffnen, durch einander schüttelt, man nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden eine Flüssigkeit gewinnt, die, sobald sie der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, fast augenblicklich eine schöne himmelblaue Farbe annimmt, aber eben so schnell wieder wasserhell erscheint, sobald sie in einer wohl verkorkten Flasche, mit Kupferfeilspänen einige Zeit hindurch in Berührung gesetzt, tüchtig umgeschüttelt wird. Taucht man in diese chlorkupferhaltige ammoniakalische Flüssigkeit blankes Platinblech, so bleibt dasselbe, wie sich von selbst versteht, unverändert, berührt man es aber an irgend einem Theile gleichzeitig mit einem Zinkstäbchen, so tritt fast augenblicklich folgende, zwar nicht ungewöhnliche, aber dennoch recht interessante und der Mittheilung wohl werthe Reaction ein. Das Platinblech überzieht sich nämlich, wie gross sein Durchmesser auch sein mag, auf seiner ganzen Oberfläche, so weit solche von der *alkalisch* reagirenden Flüssigkeit bedeckt wird, mit einer sehr feinen Haut rein metallischen Kupfers, welches aber, sobald es an die atmosphärische Luft gebracht wird, eben so schnell wieder *vollkommen verschwindet*, so dass das Platinblech wie zuvor mit einer spiegelblanken, silberweissen Oberfläche erscheint. Dieses Verschwinden des feinen Kupferhäutchens erklärt sich aus dem in der Flüssigkeit enthaltenen freien Ammoniak, denn taucht man, sobald der feine Kupferanflug auf dem Platinbleche erscheint, letzteres sogleich in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, und schwenkt es darin einige Mal hin und her, so bleibt das Kupfer auf dem Platinbleche, wenn die-

ses aus dem Wasser hervorgezogen wird, haften. Lässt man das Zinkstäbchen *längere* Zeit, etwa 1 oder 2 Minuten auf das in jene chlorkupferhaltige Flüssigkeit getauchte Platinblech einwirken, so entwickeln sich am Zinkstäbchen Gasblasen und es schlägt sich, merkwürdig genug, an demselben, trotz seines elektropositiven Zustandes Kupfer, jedoch nicht mit *rother*, dem Kupfer eigenthümlich zukommender, sondern mit *schwarzer* Farbe nieder. Gleichzeitig verschwindet auch die rothe Farbe der mit der feinen Lage Kupfer überzogenen Platinfläche und es entstehen an deren Stelle die mannigfaltigsten Nüançen von Gelb, Grün, Roth, Braun, besonders aber von Schwarz. Um diese zu fixiren, zieht man, sobald die letztere Farbe anfängt vorzuherrschen, das Platinblech oder die Platinfolie (deren ich mich bei diesen Versuchen besonders mit Vortheil bediente) aus der Flüssigkeit hervor und lässt sie an der Luft trocken werden.

Auf diese und ähnliche Weise ist mir gelungen mittelst alkalisch reagirender Flüssigkeiten die verschiedenartigsten, besonders dunkeln, mehr zur Trauer stimmenden Farben auf Metallflächen hervorzurufen, die zwar im Ganzen genommen nicht so fest wie die gewöhnlichen nobilischen Farben auf dem Platinbleche haften, aber eben so wie diese einen herrlichen Anblick gewähren.

III. Ueber einige sehr leicht darzustellende Pyrophore.

Aus dem merkwürdigen Verhalten der Weinsäure gegen Bleiüberoxyd*), dessen Walker zuerst Erwähnung thut, liess sich vermuthen, dass auch die übrigen organischen Säuren eine ähnliche Reaction mit dem Bleiüberoxyde zeigen würden. In der That habe ich diess auch, wenigstens bei den bis jetzt von

*) Reibt man nämlich ein Mischungsgew. reine, ihres Krystallisationswassers beraubte, vollkommen trockne, in Staub verwandelte Weinsäure mit 2 Mischungsgew. Bleiüberoxyd, oder 2½ Gewth. der erstern mit 8 Gewth. des letztern in einer trocknen Reibschale schnell zusammen, so erfolgt in Kurzem ein *überaus lebhaftes* und *lange anhaltendes Erglühen der ganzen Masse*. Wendet man dagegen gewöhnliche, ihres Krystallisationswassers nicht beraubte Weinsäure an, so sieht man beim Zusammenreiben mit Bleiüberoxyd zwar eine Erhöhung der Temperatur und zuletzt ein schwaches Zischen und Aufblähen der Masse eintreten, aber *niemals* ein *Entzünden*.

mir geprüften Säuren, durch das Experiment bestätigt gefunden, und ausserdem das Vergnügen gehabt, bei diesen Versuchen einige neue, überaus leicht darzustellende Pyrophore, die gar nichts zu wünschen übrig lassen, kennen zu lernen. Bisher musste man bekanntlich, um Pyrophore darzustellen, meist zu Flintenlaufen, Kolben, gut ziehenden Windöfen und dergleichen seine Zuflucht nehmen, und überdiess die pyrophorischen Massen Stunden lang oft der heftigsten Glut aussetzen, ich werde aber sogleich ein höchst einfaches mikrochemisches Verfahren mittheilen, nach dessen Befolgung man fast augenblicklich, ohne eben nöthig zu haben, grosse Vorbereitungen zu treffen, in seinem Studierzimmer Pyrophore der mannigfaltigsten Art wird darstellen können, ein Verfahren, das wegen seiner Einfachheit wohl geeignet sein dürfte, die älteren weit umständlicheren Bereitungsweisen ganz zu verdrängen.

Was zuvörderst die so eben ausgesprochene Vermuthung betrifft, es möchten einige andere organische Säuren sich zum Bleiüberoxyde ähnlich wie die Weinsäure verhalten, so habe ich zur Zeit erst mit 2 Säuren der Art Versuche angestellt, nämlich mit der Oxalsäure und Citronensäure, und gefunden, dass beide, und zwar die erstere eben nicht *stärker*, wohl aber *schneller*, die letztere etwas schwächer als die Weinsäure auf das Bleiüberoxyd zu wirken vermögen.

eibt man 2 Mischungsgew. Bleiüberoxyd mit 1 Mischungsgew. krystallisirter, d. h. 3 Atome Wasser enthaltender Oxalsäure in einer trocknen Reibschale zusammen, so erhitzen sich beide Körper ungemein und entwickeln Wasserdämpfe und wahrscheinlich auch Kohlensäure. Weit schneller und noch energischer ist diess der Fall, wenn man *gleiche* Mischungsgewichte von beiden Stoffen anwendet. Reibt man dagegen 2 Mischungsgew. Bleiüberoxyd mit 1 Mischungsgew. der in warmer Luft fatiscirten 1 Atom oder 19 p. C. Wasser enthaltenden Oxalsäure, oder dem Gewichte nach: 5,25 Bleiüberoxyd mit 1,0 Oxalsäure zusammen, so erfolgt fast augenblicklich ein momentanes Erglühen der Masse, das aber, da die Oxalsäure weniger Kohlenstoff enthält, als die Weinsäure, bei weitem nicht so lange anhält, als diess bei Anwendung der letzteren der Fall ist.

Mit der Citronensäure habe ich ein ähnliches Resultat erhalten. Reibt man 1 Mischungsgew. gewöhnliche 4 At. Wasser ent-

haltende Citronensäure mit 2 Mischungsgew. Bleiüberoxyd zusammen, so bemerkt man eben keine bedeutende Temperaturerhöhung, selbst dann nicht, wenn man die in warmer Luft zerfallene, gegen 2 Atom oder 9 p. C. Wasser enthaltende Säure dazu anwendet, sobald man aber die Säure zuvor schmelzt und einige Zeit hindurch im Flusse erhält, dann trocknet und im gepülverten Zustande mit Bleiüberoxyd bei einer Temperatur von + 18° R. schnell zusammenreibt, so erfolgt ein fast eben so energisches und so lange anhaltendes Erglühen der ganzen Masse, wie bei der Weinsäure. Ueberhaupt ist zu bemerken, dass, wenn der Impuls zur Entzündung gegeben, d. h. eine gewisse Temperaturerhöhung in dem Gemische entstanden, die Entzündung auch augenblicklich sich über die ganze Masse verbreitet. Diese die Entzündung der Masse bewirkende geringe Temperaturerhöhung entsteht durch's Reiben oder durch von aussen angebrachte Wärme, denn schüttet man von allen den hier angeführten Mischungen etwas in eine Glasröhre und erwärmt diese allmählig, so tritt ganz dieselbe Reaction ein.

Aus dem bereits Angeführten geht hervor, dass bei Einwirkung von Weinsäure auf Bleiüberoxyd weinsaures Bleioxyd gebildet werden, und dieses im hohen Grade pyrophorische Eigenschaften besitzen müsse. Ersteres ist bekannt und letzteres auch bereits von Göbel angeführt, obwohl eigentlich Prout es war, welcher zuerst auf die pyrophorische Eigenschaft des weinsauren Bleioxyds aufmerksam machte.*) In der That muss man sich wundern, wie dieser wirklich in seiner Art *einzige Pyrophor* den meisten Chemikern bisher hat entgehen können, wenigstens finde ich das *weinsaure Bleioxyd* in keinem neuern chemischen Handbuche als solchen aufgeführt, und doch übertrifft er in *jeder Beziehung alle* bisher bekannten Pyrophore.

Bringt man Weinsäure und Bleiüberoxyd in dem oben angeführten Mischungsverhältnisse in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt diese über einer Lampe mit doppeltem Luftzuge oder mittelst des Aeolipils, so bläht sich der Inhalt des Glases zu einer sehr voluminösen Masse auf; glüht man diese so lange, bis aus der Oeffnung der Glasröhre kein Rauch mehr entweicht, und verschliesst letztere

*) Cfr. Gehlen's Journ. f. Phys., Chem. u. s. w. Bd. VI, S. 369

sodann sorgfältig mit einem gutpassenden Korke, so erhält man, gerade als ob man reines weinsaures Bleioxyd angewandt hätte, einen Pyrophor, der gar nichts zu wünschen übrig lässt. Jedes Staubtheilchen erglüht, ohne dass man nöthig hat, es anzuhauchen, selbst bei einer Temperatur von mehreren Graden unter 0, augenblicklich, sobald es die atmosphärische Luft berührt. Ganz ähnlich der Weinsäure wirkt in dieser Beziehung die ihres Wassergehalts durch anhaltendes Schmelzen zum Theil beraubte Citronensäure, d. h. sie giebt mit Bleiüberoxyd in einer Glasröhre so lange erhitzt, bis kein Rauch mehr entweicht, einen guten Pyrophor. In beiden Fällen spielt also die in überaus fein zertheilter Gestalt resultirende Kohle die Hauptrolle, was vorzüglich auch daraus hervorzugehen scheint, dass, wenn man statt der Weinsäure oder der Citronensäure *Zucker* anwendet, d. h. 2 Gewichtstheile Bleiüberoxyd mit 1 Gewichtstheil feingepülverten Zuckers glüht, so erhält man ebenfalls einen guten Pyrophor. Dass die Kohle bei diesen Pyrophoren das Hauptagens ist, das Blei dagegen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt, sieht man auch daraus, dass *weinsaurer Kalk* ebenfalls einen trefflichen Pyrophor abgiebt.

Statt des Bleiüberoxyds kann man sich auch zur Anfertigung der Pyrophore, obwohl nicht mit ganz so gutem Erfolge, der Bleiglätte, der Mennige und des kohlensauren Bleioxyds bedienen, und zwar, wie ich nach vielfach abgeänderten Versuchen gefunden, in folgenden Verhältnissen: gleiche Gewichtstheile fein gepülverte Bleiglätte und Weinsäure mit einander geglüht, geben einen Pyrophor, der sich in einer Temperatur von ungefähr + 20° R. entzündet. 2 Gewichtstheile Mennige mit 1 Gewichtstheil vollkommen trocknem fein gepülvertem Zucker innig gemengt und geglüht geben ebenfalls einen Pyrophor, der ungefähr bei derselben Temperatur wie der vorige sich entzündet. Gleiche Mischungsgew. Mennige und Weinsäure oder 3 Gewth. Mennige mit 1 Gewth. Weinsäure auf vorhin erwähnte Art behandelt, hinterlassen eine schwärzlich graue Kohle, die, wenn man sie an die atmosphärische Luft bringt, sich in kurzer Zeit entzündet. Bei dem Erglühen der Masse wird Blei in höchst fein zertheilten Kügelchen, die sich auf die Oberfläche der pyrophorischen Masse absetzen, reducirt. Wendet man statt der Mennige 2 Gewth. kohlensaures Blei-

oxyd auf 1 Gewth. Weinsäure an, so resultirt nach dem Glühen ebenfalls ein ganz guter Pyrophor, der nach dem Verglimmen an der atmosphärischen Luft Blei in überaus feinen Kügelchen zurücklässt. Aus *oxalsaurem* Bleioxyd wollte mir nicht gelingen, einen Pyrophor darzustellen, wohl aber einen ganz vorzüglichen aus *citronensaurem* Bleioxyd.

IV. Ueber einige muthmaasslich neue Verbindungen des Jods mit Quecksilber und des Quecksilberjodids mit Chlorammonium.

Da sich mir in der letztern Zeit bei meinen Vorlesungen über Chemie mehrfache Gelegenheit darbot, einige Jodverbindungen darzustellen, so versuchte ich unter andern auch, ob Ammoniak auf Quecksilberjodid zu reagiren vermöge, um zu sehen, ob sich vielleicht auf diesem Wege jener fürchterlich explodirende Körper, der Jodstickstoff, möchte darstellen lassen, oder ob vielleicht gar das Jodquecksilber unmittelbar mit dem Ammoniak sich werde verbinden lassen können. Bei diesen Versuchen, die freilich wegen mancher Unterbrechungen und wegen meiner überaus beschränkten Zeit, noch vieles zu wünschen übrig lassen, habe ich Erscheinungen wahrzunehmen Gelegenheit gehabt, die wenigstens einer vorläufigen Mittheilung nicht ganz unwerth sein dürften, jedenfalls werde ich bei mehr Musse diesen höchst interessanten Gegenstand ausführlicher zur Sprache bringen.

Bekanntlich erhält man Jodstickstoff, wenn man Chlorjod mit Ammoniakflüssigkeit behandelt. Ich wandte jedoch statt des Chlorjods *Quecksilberjodid* an, in der Hoffnung, es werde sich ebenfalls Jodstickstoff bilden, Wasserstoffgas frei werden und Quecksilber sich ausscheiden. Ich erhitzte zu dem Ende Quecksilberjodid (erhalten aus Quecksilberchlorid mittelst Jodkalium) mit Ammoniakflüssigkeit und sah zu meiner Freude die brennend rothe Farbe des Jodquecksilbers in kurzer Zeit verschwinden, das Jodquecksilber aber in ein *dunkelbraunes* Pulver sich umwandeln, welches ich in der ersten Freude für wirklichen Jodstickstoff hielt, das sich aber späterhin nicht als solchen bewies. Die über dem braunen Pulver stehende Ammoniakflüssigkeit hatte während dieses Vorganges ihre wasserhelle Farbe verändert und dafür eine blassgelbe angenommen. Setzte ich, nachdem nach längerer Einwirkung die Ammoniakflüssigkeit

nichts weiter von jenem braunen Pulver aufzulösen vermochte, noch im Ueberschuss Jodquecksilber hinzu, so ward auch dieses in kurzer Zeit wiederum theilweis zersetzt, es bildete sich von Neuem ein brauner Niederschlag, die Ammoniakflüssigkeit nahm dabei eine noch weit intensivere gelbe Farbe an, und gleichzeitig schied sich ein schneeweisser flockiger Niederschlag aus. Aus dem Jodquecksilber sahe ich also 2 neue Körper sich bilden 1) den braunen Niederschlag, der nicht weiter von Ammoniak verändert ward, und 2) den schneeweissen Körper, der, durch die Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, nach dem Erkalten derselben zum Theil flockig, zum Theil in Gestalt kleiner Spiesse sich ausschied. Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich beide Körper einer genauen Prüfung unterwerfen. Jedenfalls dürfte das resultirende braune Pulver eine binäre Verbindung von Quecksilber und Jod in einem uns bis jetzt noch nicht bekannten Mischungsverhältnisse, und der weisse, aus der Ammoniakflüssigkeit grösstentheils krystallinisch sich ausscheidende, an der Luft und durch Wasser sich augenblicklich zersetzende Körper Jodammonium sein, was jedoch nur durch die Analyse wird ausser allen Zweifel gesetzt werden können. Wendet man bei obigem Versuche statt des Ammoniaks eine wässerige *Salmiaklösung* an, so sieht man diese beim Erhitzen sich ebenfalls gelb färben, aber jenen vorhin erwähnten braunen Rückstand nicht entstehen, sondern das Jodquecksilber wird vollständig aufgelöst. Sobald aber die Salmiaklösung erkaltet, scheidet sich der grösste Theil des in Ueberschuss gelösten Jodquecksilbers in grossen schönen oft ½ Zoll langen Nadeln aus, während ein anderer Theil in Auflösung bleibt. Da ich nun fand, dass ein Zusatz von Wasser zu letzterer Lösung augenblicklich eine Zersetzung der Flüssigkeit nach sich zog (die Flüssigkeit nahm nämlich augenblicklich eine schöne rothe Farbe an), so hoffte ich, würde durch eine Lösung des Salmiaks in *Alkohol* diesem vielleicht vorgebeugt werden können und eine Verbindung entstehen, aus welcher *gar kein* Jodquecksilber beim Erkalten sich abscheide. Meine Vermuthung fand ich durch das Experiment bestätigt. Bringt man nämlich Jodquecksilber in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, überschüttet dasselbe mit 80 p. C. Alkohol und fügt nach und nach unter fortwährendem Erwärmen der Röhre kleine Portionen Salmiak

hinzu, so sieht man das Quecksilberjodid nach Verlauf von einigen Secunden völlig verschwinden. Verschliesst man sodann die Glasröhre mit einem gut passenden Pfropfen, so scheidet sich, wie lange man auch die Flüssigkeit stehen lassen mag, nicht das geringste Jodquecksilber aus. Setzt man jedoch nur eine Spur Wasser hinzu, so tritt augenblicklich eine Zersetzung ein und Jodquecksilber mit prächtig rother Farbe wird ausgeschieden. Lässt man die alkoholische Jodquecksilber-Salmiaklösung langsam in einer offenen Schale bei niedriger oder mittlerer Temperatur verdunsten, so setzen sich nach und nach die schönsten dunkelroth gefärbten Krystalle, oft von ¼ Zoll Länge ab. Diese Krystalle sind jedoch keineswegs eine Doppelverbindung von Jodquecksilber und Chlorammonium, für welche ich sie anfangs hielt, sondern vollkommen reines krystallisirtes Quecksilberjodid.

V. Ueber eine auffallende Erscheinung beim Zersprengen der mit Wasser gefüllten Gläser.

Füllt man ein nicht sehr starkes, etwa 1 oder 2 Pfund Wasser fassendes Arzneiglas mit irgend einer Flüssigkeit, z. B. mit Wasser, verschliesst dasselbe mit einem guten Korke so, dass zwischen ihm und dem Wasser kein Luftbläschen zurückbleibt, fast es sodann am Halse mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand und schlägt mit einem hölzernen Hammer mässig stark auf den Pfropf, so wird bekanntlich das Glas zertrümmert. Stellt man diesen Versuch über einem mit Wasser gefüllten grösseren Gefässe an, um die fallenden Trümmer des Glases vor gänzlichem Zerspringen zu bewahren, so bemerkt man an ihnen, wie oft man auch diesen Versuch mit den verschiedenartigsten Gläsern anstellen mag, jedesmal, entweder an den in der Hand zurückbleibenden oder an den in das untergestellte Wassergefäss fallenden Partikeln des Glases überaus feine *vollkommen lineare* Einschnitte, die von einem Puncte, gewöhnlich nahe am Boden des Glases, ausgehend, *divergirend* nach allen Seiten auslaufen, und in der Gegend des Halses sich verlieren. Diese Einschnitte oder Linien im Glase erscheinen oft so geordnet und geregelt, als ob sie durch die Kunst hervorgebracht worden wären, und gewähren einen überraschenden Anblick.

VI. Ueber die Krystallisation des Natriums.

Soviel ich mich entsinne hat noch Keiner das Natrium in Krystallen gewonnen, oder ein krystallinisches Gefüge, auf dessen Schnittfläche wirklich nachgewiesen. Letzteres ist mir vor Kurzem auf eine ganz einfache Weise gelungen. Schneidet man eine von Steinöl vollkommen befreite, möglichst grosse Natriumkugel mit einem scharfen Messer in 2 Theile, so zeigen die Schnittflächen bekanntlich nicht eine Spur von einer krystallinischen Textur. Bringt man aber die in 2 Hälften getheilte Kugel schnell unter Terpenthinöl *), so verändern sich schon nach Verlauf von wenigen Minuten die Schnittflächen derselben sehr auffallend, und man gewahrt an ihnen ein *deutliches krystallinisches Gefüge*, ähnlich dem sogenannten moiré métallique, welches durch Einwirkung angesäuerten Wassers auf verzinntem Eisenbleche entsteht.

---

2) *Flüchtige Bemerkungen über die Malaria und eine Pathologia animata,*

vom

Professor Dr. Heusinger, in Marburg.

(Aus einer Zuschrift an Schweigger-Seidel.)

Im *dritten* Hefte des *sechsten* Bandes des Journals für praktische Chemie findet sich ein Aufsatz des Herrn General-Lieutenants von Minutoli, Aeusserungen des bekannten Unbekannten, über die *Aria cattiva* betreffend, welcher manche interessante Bemerkung enthält. Seit sehr langer Zeit mit diesen und verwandten Gegenständen der allgemeinen Pathologie beschäftigt, weiss ich wohl, wie leicht es, trotz der vorhandenen dicken Bücher und zahllosen Abhandlungen über diesen Gegenstand, wäre, die Zeugnisse aus älteren Schriften und neueren zu vervollständigen, und die Urkunden über die Erscheinungen, das Wesen und die Wirkungen dieses merkwürdigen Agens, im grauesten Alterthum, wie in den neuesten Zeiten, besser zu ordnen, als es in den dicken Büchern von Monfalcon, Macculloch, Boot-Armstrong u. s. w. gesche-

*) Nicht jede Sorte habe ich hierzu tauglich gefunden, obwohl die meisten, sowohl mit Chlorcalcium behandelten, wie die gewöhnlich im Handel vorkommenden, die Eigenschaft besassen.

hen ist. Da aber Herr von Minutoli ohne Zweifel die richtige Ansicht von dem Wesen der *Malaria* theilt, ohne die Quellen derselben vollständig zu kennen, so mag es gut sein, auf diese Quellen hier hinzuweisen.

Diese richtige Ansicht von der *Malaria* besteht darin, dass dieselbe in ihren Dünsten einen *organischen Stoff* von sich zersetzenden vegetabilischen und organischen Körpern enthält. Es ist aber dem heutigen Stande der Naturwissenschaften ganz angemessen, und für die Pathologie von äusserster Wichtigkeit, die Untersuchungen nicht allein auf die chemische Constitution dieses Stoffs zu erstrecken, sondern besonders auch *auf den Grad seiner vegetabilischen und animalischen Organisation, die er nothwendig besitzen muss!* Phantasien, auch geistreiche, über diese organischen Atmosphärilien haben wir, besonders auch wieder in der letzten Zeit, wohl, aber Untersuchungen fehlen ganz in dieser eigenthümlichen *Pathologia animata.*

Was aber die Quellen dieser Ansicht über diesen organischen Stoff der *Malaria* betrifft, so ist Folgendes zu bemerken:

1) Der erste, welcher einen organischen Schleim in der Sumpfluft der Lombardischen Reissfelder nachwies, war allerdings wohl, wie Herr von Minutoli anführt, P. Moscati (*Compendio di Cognizioni veterinarie.* Milano 1795. p. 81.), welcher die Entstehung der Sumpffieber bei Thieren und Menschen aus diesem Stoffe erklärte: *„Il risultato dé miei sicuri esperimenti si è che la base dell' alito contagioso è un vapore acqueo sommamente rarefatto quanto quello, che forma poi le meteore acquee; e questo vapore tiene in dissoluzione un attenuatissimo muco animale, in cui risiede il veleno“ u. s. w.* — Ozanam, welcher auch einige Zeit in Mailand lebte, erwähnt die Versuche dieses Physikers ebenfalls weitläufiger (*Hist. des mal. epid.* Vol. I.).

2) Diese Untersuchungen wurden bestätigt durch die genauen Versuche von Brocchi, deren der Graf Tournon, welcher 1810—1814 französischer Präfect in Rom war, schon erwähnt (*Etudes statistiques sur Rome.* Tom. I. p. 200.). Herrn von Minutoli sind diese Untersuchungen unbekannt geblieben; sie wurden zuerst vom Verf. bekannt gemacht in der *Biblioteca Italiena* 1818, und finden sich sehr erweitert in dessen classi-

scher Schrift: *Dello stato fisico del suolo di Roma.* Roma 1820. p. 215.

3) Mit diesen Versuchen stimmen vollkommen überein die von Rigaud-de-Lisle (*Bibliothèque universelle.* 1816 Mai).

4) Eben so die von Julia Fontenelle (*Recherches sur l'air marécageux.* Paris 1823. p. 85).

Nach diesen Versuchen wird man ganz geneigt sein, die erwähnte Ansicht zu theilen, und nicht an eine schädliche Einwirkung verschiedener, von den Sümpfen allerdings entwickelter Gase, zu glauben, deren Gegenwart in der Atmosphäre nicht constatirt werden konnte.

Dann wird man freilich auch auf den Gedanken an ponderable und palpable organische Miasmen geführt. So glaubt denn z. B. Prout bei dem Ausbruche der Cholera in London 1832 plötzlich eine Zunahme des Gewichts der atmosphärischen Luft bemerkt zu haben, mit deren Untersuchung er sich mehrere Jahre beschäftigt hatte, und er knüpft daran lesenswerthe Bemerkungen über die Entstehung von Epidemien, besonders nach auffallenden allgemeinen Naturerscheinungen, z. B. Erdbeben u. s. w. (W. Prout, *Chemistry, Meteorology* u. s. w. London 1834. p. 352).

Dann streifen die Gedanken an die *Pathologia animata* der Alten wenigstens in verfeinerter Gestalt. (Nicht genügende Zusammenstellung der Quellen s. bei Julia Fontenelle a. a. O. p. 77. — A. Neale *Researches on animate Contagions.* London 1831.)

Man vergleicht unwillkührlich die Wirkung der Miasmen mit der kleiner parasitischer Pilze auf den Nahrungsmitteln, auf das Leben der Menschen und Thiere. (Ausser bekannten Schriften in Beziehung auf den Menschen s. Numan et Marchand *sur les propriétés nuisibles des fourages.* Groningue 1830; und vorzüglich mehrere ältere und neuere Schriften über *eine höchst merkwürdige* Krankheit der Seidenraupen, wenn diese mit Maulbeerblättern gefüttert werden, die zu dicht an dumpfigen Orten wachsen, wo die Entstehung von Parasiten begünstigt wird.)

Wenn man denn auch nicht die Cholerathierchen *à la Hahnemann* aus der Luft greift, und an dem Funde Anderer grossen Zweifel hegt (Le Moout *Experiences chimico-microspiques sur le Miasme du Choléra.* A Paris 1833. tab.), so findet

man es doch ganz verzeihlich, wenn man mit dem Mikroskop nach Miasmen sucht, besonders wenn man an die sehr zahlreichen Beobachtungen des gleichzeitigen Sterbens der Thiere aller Classen, wenn man an Ehrenberg's Beobachtungen über Infusorien u. s. w. denkt.

Das übrigens die *Aria cattiva* auch das alte Rom sehr heimsuchte, kann man ausser vielen Andern z. B. von Brocchi lernen, oder aus De Matthei's *sul culto reso dagli antichi Romani alla dea Febbre.*

---

3) Ueber die Detonation, welche erfolgt, wenn man auf schmelzenden Salpeter kohlensaures Natron schüttet, und verwandte Erscheinungen,

vom

Prof. Hünefeld, in Greifswald.

Schmilzt man in einem eisernen oder irdenen Gefässe Salpeter bis zum feurigen Fluss, und schüttet darauf gepülverte oder auch nur etwas zerstückelte Soda, so entsteht eine ganz heftige Detonation, wobei das Salz weit herausgeschleudert wird. Die durch starkes Erhitzen entwässerte Soda zischt nur. Eben so zeigt feuchter Sand nur eine zischende Entwickelung von Wasserdämpfen. Salpeter und Soda gemengt und dann in einen glühenden Tiegel geworfen, bewirkten auch nur zischendes Geräusch. Unter den auf die Eigenschaft einer unter obigem Umstande gebenden Verpuffung untersuchten Salzen: Kupfersulphat, Kalisulphat, Natriumchlorid, Borax, Alaun, Salmiak, Ammoniakcarbonat, Natron- und Kalibicarbonat, Kalicarbonat Kalihydrat, Natronphosphat, Natronnitrat, Calciumchlorid in Krystallen und ungeschmolzen, Strontiumchlorid, wie es im Handel vorkommt, Thonsulphat, über der Spirituslampe stark eingetrocknetes Magnesiumchlorid, desgleichen Calciumchlorid, desgleichen Zinkchlorid, gaben die Detonation nur das Calcium- und Strontiumchlorid, das Natronnitrat und das Natronphosphat; die übrigen zischten nur, die drei letzten der obigen Salze unter Entweichung von Wasser, und sehr dunklen orangefarbenen Dämpfen von salpetriger Säure. Krystallisirtes Calcium- und Strontiumchlorid detonirten am stärksten. Als statt des schmelzenden Salpeters ein anderes Salz zur feurigen Unterlage genommen wurde, entstand die

Detonation nicht, doch zeigte sich bei weiterer Prüfung, dass krystallisirtes Chlorcalcium auf feurig fliessendes Glaubersalz geworfen, eine Detonation bewirkte.

Zur Bestimmung der Ursache der angegebenen Erscheinung ist dieser letzte Versuch besonders wichtig, da er zeigt, dass sie in der Bildung und Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumsuperoxyd, was man im ersten Augenblick vermuthen könnte, nicht liegen könne. Eben so wenig lässt sich eine plötzliche Ammoniakbildung und Zersetzung annehmen. Es scheint wohl diese Erscheinung der Detonation zu den noch so problematischen Abstossungsphänomenen zu gehören, die zwischen verschieden temperirten Körpern Statt haben, hier zwischen einem feurig fliessenden Salz und solchen Salzen, welchen der wässrige Fluss eigen ist, wobei freilich auch die Intensität des Gebundenseins des Wassers in Betracht kommt.

Indem ich die angegebene Erscheinung für noch unbekannt, und für die Lehre der Abstossung, welche heisse Körper ausüben, beziehungsweise für wichtig hielt, habe ich sie nicht unpublicirt lassen wollen.

Mineralogische und metallurgische Chemie.

I.

Beschreibung und Zerlegung mehrerer neuer Mineralien,

mitgetheilt von

CARL HARTMANN, in Braunschweig,

aus den im December vorigen Jahres in London erschienenen „Outlines of Mineralogy, Geology and Mineral Analysis“ by Th. Thomson, 2 Bände von ungefähr 80 enggedruckten Bogen, und mit einer Menge von Holzschnitten, welche den dritten Theil von dem, bereits sieben Mal neu aufgelegten „System of Chemistry,“ des berühmten Glasgower Chemikers bilden. Das Werk ist, bis auf eine vortreffliche Anleitung zu Mineral-Analysen im zweiten Theile, nur eine höchst mittelmässige Bereicherung der mineralogisch-geologischen Literatur, allein der erste Theil enthält die Beschreibung und die Analysen einer ganzen Reihe neuer Mineralien, hauptsächlich aus Irland, Nordamerika und aus dem westlichen Schottland, von denen ich hier die wichtigern mittheile. Welche von diesen, von Herrn Thomson sämmtlich als Gattungen aufgeführten Mineralien, wirklich als solche gelten können, und welche derselben — offenbar ist diess mit den meisten der Fall — nur Abänderungen schon bekannter Species sind, kann ich natürlich nicht entscheiden. Ich führe die Mineralien hier so auf, wie sie in dem System Thomson's vorkommen, und bemerke nur noch, dass die Analysen ohne weiteren Beisatz, von ihm selbst herrühren.

1) *Antimon-Arseniet* (Arseniet of Antimony). Herr Thomson besitzt ein Stück von diesem seltnen, und sonst

nicht bekannten Mineral von Allemont, in der Dauphiné. Es hat eine röthlichgraue Farbe, feinkörnige Textur, metallischen Glanz, Härte (nach der Mohs'schen Scala) = 3,5; specifisches Gewicht = 6,130. Vor dem Löthrohre raucht es, entwickelt Arsenikgeruch, schmilzt zu einer metallischen Kugel, die auf der Kohle glühet und, unter Hinterlassung von weissem Antimonoxyd, gänzlich verbrennt. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Antimon . . .	46,612
Arsenik . . .	38,508
Verlust	14,800
	100,000.

Wahrscheinlich ist es eine Verbindung von 2 Atomen Arsenik und 1 Atom Antimon.

2) *Schwefelsaurer Kalkbaryt* (Calcareo-Sulphate of Barytes). Diese bis jetzt von den Mineralogen übersehene Species, kommt häufig in den Bleigruben von Strontian in Argyleshire vor, wo sie sich auf einem Gange zwischen Granit und Gneis und auf gewöhnlicher Gangart des Bleies findet. Farbe schneeweiss; Textur blättrig; Krystalle sind nicht vorgekommen. Sehr spröde, Härte = 2,75, durchscheinend an den Kanten. Specifisches Gewicht = 4,1907. Vor dem Löthrohre verknistert er, schmilzt aber nicht. Die Resultate der Analyse Thomson's waren folgende:

Baryterde . .	48,945
Strontianerde . .	0,790
Kalkerde . .	6,605
Schwefelsäure .	35,230
Kieselerde . .	4,140
Thonerde . .	3,460
Eisenoxydul . .	0,450
Feuchtigkeit . .	0,565
	100,185.

Die Schwefelsäure sättigt den Baryt, Strontian und Kalk, und die andern Bestandtheile sind daher zufällig. Das Mineral ist demnach offenbar eine Verbindung von 2 At. schwefelsaurem Kalk und 5 At. schwefelsaurem Baryt. Wahrscheinlich findet es sich auch noch an andern Orten und wurde bis jetzt mit schwefelsaurem Kalk verwechselt, von welchem es sich durch geringere Härte und geringeres Gewicht unterscheidet.

3) *Baryto-Calcit* *). Eine andere Art des kalkigen schwefelsauren Baryts findet sich zwischen Leeds und Harrowgate in Yorkshire, in dem Kohlensandstein und Bergkalk. Er hat weisse Farbe, blättrige Textur, ist wenigstens an den Kanten durchscheinend, hat Seidenglanz. Härte = 4; sehr spröde und leicht zerbrechlich. Specifisches Gewicht = 3,868. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Schwefelsaurer Kalk .	71,9	4½ At.
Schwefelsaurer Baryt .	28,1	1 -
	100,0.	

Ausserdem enthielt das Mineral noch 1½ p. C. fremdartiger Materie, bestehend aus eisenschüssigem Sand, der dem Anschein nach mit dem Regenwasser einfiltrirt ist.

4) *Schwefelkohlensaurer Baryt* (Sulphato-carbonate of Barytes). Diess Mineral hat sich in der Brownley-Hill-Grube in Cumberland gefunden. Farbe schneeweiss; das Stück besteht aus einem Aggregat von sehr grossen sechsseitigen Prismen, in der Endigung mit niedrigen sechsseitigen Pyramiden. Die Oberflächen sind sehr rauh und so unregelmässig, dass es unmöglich ist, die Winkel mit einiger Genauigkeit zu messen. Einer von den Winkeln des rhombischen vierseitigen Prismas mit gerader Abstumpfung der scharfen Seitenkanten misst ungefähr 130°. Die Textur erscheint blättrig, ohne jedoch regelmässige Theilbarkeit zu zeigen. Glasglanz; durchscheinend. Härte ungefähr 3; Gewicht = 4,141. Bestandtheile nach Thomson's Analyse:

Schwefelsaurer Baryt .	34,30	1 At.
Kohlensaurer Baryt .	64,82	2 -
Kohlensaurer Kalk .	0,28	
Feuchtigkeit . . .	0,60	
	100,00.	

5) *Brauner kohlensaurer Strontian*, von Herrn Thomson als eine besondere Species aufgeführt, ist offenbar nichts weiter als ein mit Kalk vermengter, und durch etwas Mangan- und Eisenoxyd braun gefärbter kohlensaurer Strontian.

6) *Barythaltiger schwefelsaurer Strontian* (Baryto-Sul-

*) Dieser Baryto-Calcit Thomson's ist von dem der Herren Brooke und Children zu unterscheiden, von welchem wir weiter unten eine neue Analyse mittheilen werden.

phate of Strontian), von der Drumonsinsel im Eriesee und von Kingstown in Obercanada; strahliger Cölestin, der auch zu Nörten im Hannöverschen vorkommt, hier aber auch als besondere Species aufgeführt ist.

7) Der *kalkige kohlensaure Baryt* (Calcareo Carbonate of Barytes), oder der Baryto-Calcit von Brooke und Children, der zu Alston-Moor in Cumberland vorkommt, enthält nach der in Thomson's Laboratorium angestellten Analyse des Herrn Richardson:

Kohlensauren Baryt .	62,20	1 At.
- Kalk .	31,65	1 -
Schwefelsauren Baryt .	0,30	
Eisenoxyd . . .	0,85	
Wasser und flücht. Stoffe	3,15	
	98,15.	

8) *Doppelt kalkiger kohlensaurer Baryt* (Bicalcareo-Carbonate of Barytes). Ein Stück dieser Substanz von Alston-Moor befindet sich im Besitz des Dr. Thomson, der es untersuchte und analysirte. Farbe schneeweiss. Die Krystalle sind doppelt sechsseitige Pyramiden, mit sehr rauher Oberfläche; der Winkel an der Basis beträgt ungefähr 132°. Theilbarkeit sehr undeutlich, wahrscheinlich nach einem Rhomboëder. Die Krystalle bilden Gruppen. Glasglanz. Bruch im Allgemeinen körnig und uneben. Durchscheinend. Härte = 2,25. Specif. Gewicht = 3,718. Löst man die Substanz in Salpetersäure auf, so hinterlässt sie 0,75 p. C. schwefelsauren Baryt; das sich auf 2 p. C. belaufende Wasser war ohne Zweifel nur hygrometrisch. Die wesentlichen Bestandtheile sind demnach:

Kohlensaurer Baryt .	49,31	1 At.
- Kalk .	50,69	2 -
	100,00.	

9) *Raphilit* (von ραφις, eine Nadel, wegen der Structur des Minerals). Es fand sich in der Nähe der Stadt Perth in Obercanada, und wurde vom Dr. Holme in Montreal dem Dr. Thomson mitgetheilt, der es untersuchte, analysirte und benannte. Weiss, mit einem Stich ins Bläulichgrüne. Nadelförmige Krystalle, die von einem Mittelpunct divergiren. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Nadeln als schiefe vierseitige Prismen. Zwischen Glas- und Seidenglanz. Härte = 3,75. Die Nadeln oder Fasern lassen sich leicht von ein-

ander trennen, sind etwas biegsam, zerbrechen aber leicht. Spec. Gewicht = 2,85. Vor dem Löthrohre wird das Mineral undurchsichtig und weiss und die Enden der Fasern werden abgerundet, schmelzen aber zu keiner Kugel. Mit Soda schmilzt es langsam und unter Aufbrausen zu einem durchscheinenden weissen Glase; mit Borax zu einem durchsichtigen farblosen Glase und mit einem Rückstande von Kiesel. In doppelt phosphorsaurem Natron löst es sich gar nicht oder nur unvollkommen auf, und hinterlässt ein weisses Kieselskelett. Die Analyse gab:

Kieselerde . . .	56,478
Kalkerde	14,750
Thonerde . . .	6,160
Eisenoxydul . . .	5,389
Manganoxydul . . .	0,447
Talkerde	5,451
Kali	10,533
Feuchtigkeit . . .	0,500
	99,708.

10) *Polyadelphit* (von *πολυς* und *αδελφος*, der Bruder, so benannt, weil es aus fünf verschiedenen Silicaten besteht). Das Mineral wurde dem Dr. Thomson von Herrn Nuttal zugeschickt und kommt zu Franklin in Neu-Jersey vor. Es ist wein- und grünlichgelb, die Farben sind aber nicht lebhaft; es besteht aus durchscheinenden rundlichen Körnern und unvollkommen blättrigen, zusammen verbundenen Massen. Fettglanz; undurchsichtig; in kleinen Körnern durchscheinend. Die Härte betrug anfänglich nur 3,25, als aber das Mineral mehrere Tage im Cabinett gelegen hatte, wurde sie 4,75. Spec. Gewicht = 3,767; spröde.

Vor dem Löthrohre wird er schwarz, nimmt das Ansehn von Magneteisenstein an, schmilzt aber nicht. Mit Soda schmilzt er zu einem grünen Glase, welches in der Oxydationsflamme schwarz und undurchsichtig wird. Mit Borax schmilzt er zu einem dunkelbraunen undurchsichtigen Glase; mit phosphorsaurem Natron langsam zu einem durchsichtigen gefärbten Glase; welches ein Kieselskelett zurücklässt. Die Bestandtheile sind:

Kieselerde . .	36,824
Kalkerde . . .	24,724
Eisenoxydul . .	22,948
Manganoxydul . .	4,428
Talkerde . . .	7,944
Thonerde . . .	3,356
Feuchtigkeit . .	0,550
	100,774.

11) *Retinalit.* Herr Thomson erhielt diess Mineral von Granville in Obercanada, und es wurde dort für eine Varietät des Serpentins gehalten. Er bestand in formlosen Massen, die das Ansehn von Stücken Harz hatten; daher der Name (von ῥετινη, Harz). Textur dicht, Bruch splittrig; Farbe bräunlichgelb; durchscheinend; Fettglanz. Härte = 3,75; spec. Gewicht = 2,493.

Vor dem Löthrohr wird er weiss und zerreiblich, schmilzt aber nicht. Mit Borax bildet er ein helles farbloses Glas; eine weisse Materie (ohne Zweifel Kieselerde) ist im Innern der Kugel vorhanden. Mit Phosphorsalz schmilzt er zu einem Glase, welches, so lange es heiss, durchsichtig ist, beim Abkühlen aber weiss und undurchsichtig wird. Mit Soda schmilzt er zu einem undurchsichtigen Kügelchen. Die Bestandtheile sind:

Kieselerde . .	40,550
Talkerde . .	18,856
Natron . . .	18,832
Eisenoxyd . .	0,620
Thonerde . .	0,300
Wasser . .	20,000
	99,158.

Das Mineral ist daher gänzlich vom Serpentin verschieden. Es ist oft mit kohlensaurem Kalk vermengt.

12) *Wasserhaltiger Anthophyllit.* Findet sich in der Nachbarschaft von Neu-York. Textur aus einander laufend faserig. Das ganze Stück bestand aus einer Reihe von Platten, oder sehr unvollkommenen Krystallen, die von mehreren Mittelpuncten ausliefen. Die Fasern liessen sich von einander trennen, aber weit unvollkommener als beim Asbest. Sie waren fein, leicht zerbrechlich und durchaus nicht elastisch. Farbe grünlichgelb; seidenglänzend; undurchsichtig; fühlt sich weich an; Härte = 2,5; specifisches Gewicht = 2,911. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	54,980
Talkerde . . .	13,376
Eisenoxyd . . .	9,832
Manganoxydul . .	1,200
Kali	6,804
Thonerde . . .	1,560
Wasser	11,448
	99,200.

13) *Daridsonit.* Wurde vom Professor Davidson zu Aberdeen in einem benachbarten Granitsteinbruch gefunden, und bildete einzelne Massen in dieser Gebirgsart. Theilbar nach den Flächen eines rhombischen Prismas von 86°, so wie nach den Flächen einer Schiefenfläche, die unter ungefähr 100° zu den Seitenflächen geneigt ist. Farbe grünlichgelb; durchscheinend; leicht zerbrechlich und spröde. Härte = 6,5; spec. Gewicht = 2,3629.

Vor dem Löthrohr für sich wird das Mineral weiss, schmilzt aber nicht. Mit Soda schmilzt es unvollkommen zu einem weissen Email; mit Borax zu einem durchsichtigen farblosen Glase mit einem Kieselskelett in der Mitte. Ebenso verhält es sich mit dem Phosphorsalz. Es ist sehr genau mit dünnen Glimmerblättchen vermengt, von denen es nur sehr schwer befreit werden kann. Rein scheinen die Bestandtheile zu sein:

Kieselerde . . .	66,59
Thonerde . . .	32,12
Wasser	1,30
	100,01.

14) *Stellit.* Diess Mineral fand sich in den Spalten eines Grünsteins, an den Ufern des Forth- und Clydecanals, etwas östlich von Kilsyth in Schottland. Es besteht aus Aggregaten von kleinen Krystallen, die strahlenförmig von verschiedenen Mittelpuncten auslaufen. Jeder Kreis oder Stern (von Stella, der Stern, ist das Mineral benannt) hat ungefähr 1 Zoll im Durchmesser. Die verschiedenen Kreise gehen in einander über, so dass die Endigungen der Krystalle undeutlich sind; es scheinen dieselben rhombischen Prismen zu sein. Es gleicht dem Asbest, oder vielmehr dem fasrigen Talkhydrat, oder Nemalit. Farbe schneeweiss; seidenglänzend; durchscheinend. Härte = 3,25; spec. Gewicht = 2,612.

Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem schönen weissen

Email; mit Soda unter Aufbrausen zu einer durchscheinenden weissen Kugel; mit Borax zu einem vollkommen durchsichtigen Glase, wenn die Menge des Minerals gering ist, ist sie aber bedeutender, so bleibt ein Kieselskelett zurück; mit Phosphorsalz sehr langsam zu einer farblosen Kugel; jedoch bleibt ein grosser Theil der weissen Materie unaufgelöst. Die Bestandtheile sind nach Thomson's Analyse:

Kieselerde . . .	48,465
Kalkerde . . .	30,960
Talkerde . . .	5,580
Thonerde . . .	5,301
Eisenoxydul . . .	3,534
Wasser . . .	6,108
	99,948.

15) *Natrolith.* Noch nicht bekannte Analysen einer Varietät aus der Auvergne, und einer zweiten aus der Grafschaft Antrim:

Kieselerde . .	48,04	47,56
Thonerde . .	25,03	26,42
Eisenoxydul . .		0,58
Natron . . .	16,76	14,932
Kalkerde . .		1,400
Wasser . . .	9,65	10,440
	99,48	101,332.

16) *Mesolith.* Neue Analysen einer Varietät aus der Nachbarschaft von Kinross in Schottland, und einer zweiten von Antrim in Irland.

Kieselerde . .	48,038	42,188
Thonerde . .	26,660	30,412
Kalkerde . .	5,472	4,908
Natron . .	8,320	12,548
Wasser . .	11,720	10,966
	100,200	101,018.

17) *Zeuxit.* Diess Mineral wurde schon 1814 in bedeutender Menge in der Huel-Unity-Grube bei Redruth in Cornwall gefunden, damals von Thomson als asbestartiger Strahlstein angesehn, und die Analyse davon unter diesem Namen bekannt gemacht. Eine sorgfältigere Untersuchung und eine genauere Analyse des Minerals haben ihn aber überzeugt, dass es eine besondere Species bilde, welche er Zeuxit genannt hat, da es in den verbundenen (von ζευξις, vereinigt) Gruben vorkommt.

Besteht aus sehr kleinen, flachen, rechtwinkligen Prismen, die so unter einander liegen, dass sie leere Räume zwischen sich lassen. Man kann daher die Structur des Minerals verworren fasrig nennen. Farbe braun, mit einer geringen Nuançe ins Grüne, wenn eine bedeutende Masse zusammen betrachtet wird, jedoch nicht wahrnehmbar in einem einzelnen Krystall; Glasglanz; undurchsichtig; Härte = 4,25; jedoch hängen die Krystalle so lose an einander, dass man das Mineral leicht zwischen den Fingern zerreiben kann. Spec. Gewicht = 3,051.

Erhitzt man das Mineral in einer Glasröhre, so giebt es Wasser, welches eine Spur von Salzsäure enthält und entwikkelt einen Geruch, den man bituminös nennen kann; auch verliert es hierbei mehr als 5 p. C. seines Gewichts. Vor dem Löthrohr wird die Farbe dunkler und die Krystalle verlieren ihre Kanten und nehmen ein schlackiges Ansehn an, jedoch gelang es nicht, das Mineral zu einer Glaskugel zu schmelzen. Mit Soda schmilzt es dagegen leicht zu einem undurchsichtigen bouteillengrünen Glase. Mit Borax braust es auf, und wird in ein dunkelbraunes undurchsichtiges Glas verwandelt. Die Bestandtheile sind nach Thomson's Analyse:

Kieselerde . . .	33,480
Thonerde . . .	31,848
Eisenoxydul . . .	26,010
Kalkerde . . .	2,456
Wasser . . .	5,280
	99,074.

18) *Plinthit.* Diess Mineral kommt in der Grafschaft Antrim in Irland vor. Farbe ziegelroth (daher der Name von πλινθος, der Ziegel); Textur erdig; Bruch flach muschlig; undurchsichtig; hängt nicht an der Zunge. Härte = 2,75; spec. Gewicht = 2,342.

Vor dem Löthrohr für sich wird es schwarz, aber nicht magnetisch; auch wird es nicht geschmolzen. Mit Soda verbindet es sich nicht leicht und eben so wenig schmilzt es mit Borax oder Natronsalz. Die Bestandtheile sind nach Thomson's Analyse:

Kieselerde . . .	30,88
Thonerde . . .	20,76
Eisenoxyd . . .	26,16
Kalkerde . . .	2,60
Wasser	19,60
	100,00.

19) *Bonsdorffit* nennt Thomson das von Bonsdorff in Poggendorff's Annalen, Bd. XVIII, S. 123 u. s. w. beschriebene, neue Mineral aus der Nachbarschaft von Åbo.

20) *Chalilit.* Dieses Mineral findet sich in den Donegorn-Gebirgen, bei Sandy-Brae, in der irischen Grafschaft Antrim. Dicht; Bruch splittrig und flach muschlig; hat grosse Aehnlichkeit mit Feuerstein (und daher auch der Name von $\chi\alpha\lambda\iota\xi$, Feuerstein). Farbe dunkel röthlichbraun; Glanz zwischen Fett- und Glasglanz. Durchscheinend an den Kanten. Härte = 4,5; spec. Gewicht = 2,252.

Vor dem Löthrohre wird er weiss und nimmt eine blumenkohlartige Form an. Mit Soda braust er auf und schmilzt mit einiger Schwierigkeit zu einer weissen, perlmutterartig glänzenden Kugel. Mit Borax schmilzt er zu einem farblosen Glase. Erhitzt giebt er Wasser von sich. Seine Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	36,56
Thonerde . . .	26,20
Kalkerde . . .	10,28
Eisenoxyd . . .	9,28
Natron	2,72
Wasser	16,66
	102,10.

21) *Antrimolit.* Diess Mineral fand sich an der Meeresküste zu Benane, ungefähr 1 deutsche Meile östlich vom Riesendamme, an der Nordküste der irischen Grafschaft Antrim (daher der Name).

Es besteht aus tropfsteinartigen Massen, ungefähr von der Länge und Stärke eines Fingers, die von dem obern Theil der Blasenräume einer mandelsteinartigen Felsart herabhängen. In dem Mittelpunct jedes Stalactits ist ein Kalkspathkrystall, oder eine fasrig aussehende runde Masse vorhanden, die ziemlich lang ist, eine blättrige Structur und eine braune Farbe hat, und aus Kalkspath besteht. Farbe weiss. Die Textur aus feinen seidenartigen Fäden bestehend, die von dem Kern im Mit-

telpunct excentrisch auslaufen. Undurchsichtig, matt; Härte = 3,75; spec. Gewicht = 2,096.

Erhitzt giebt es Wasser, welches blaue Pflanzensäfte röthet und Salzsäure enthält. Vor dem Löthrohr schäumt es nicht auf, sondern schmilzt zu einem Email. Mit Phosphorsalz löst es sich sehr langsam zu einem durchsichtigen farblosen Glase auf. In Salzsäure löst er sich leicht auf und gelatinirt. Die Bestandtheile sind nach Thomson's Analyse:

Kieselerde . . .	43,47
Thonerde . . .	30,26
Kalkerde . . .	7,50
Kali	4,10
Eisenoxydul . .	0,19
Chlor	0,098
Wasser . . .	13,32
	100,038.

Da das Chlor von der Wärme vertrieben wird, so ist es wahrscheinlich in dem Mineral mit dem Eisenoxydul verbunden und bildet Chloreisen.

22) *Glottalit.* Dieses Mineral, welches von dem alten Namen des Flusses Clyde, Glotta, benannt worden ist, fand sich in den Bergen bei Port Glasgow, am Clyde in Schottland und bildete einen Ueberzug auf einem Stück Grünstein. Es besteht aus Krystallen, die so unter einander gewachsen sind, dass nur ein kleiner Theil von jedem wahrgenommen werden kann. Es scheinen dieselben reguläre Oktaëder zu sein, wenigstens sieht man vierseitige Pyramiden, deren Flächen gleichseitige Dreiecke zu sein scheinen; andere Krystalle scheinen würfelförmig zu sein. Farbe weiss, Glasglanz; stark durchscheinend; spröde; Härte = 3,5; spec. Gewicht = 2,181.

Vor dem Löthrohr schwillt es auf und schmilzt zu einem weissen Email, mit Soda zu einer undurchsichtigen weissen Kugel; mit Borax zu einem durchscheinenden Glase. In einem Glase erhitzt giebt es Wasser. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	37,014
Kalkerde . . .	23,927
Thonerde . . .	16,308
Eisenoxydul . .	0,500
Wasser	21,250
	98,999.

23) Der *Harringtonit*, wurde im nördlichen Irland gefunfunden, woselbst er ein ungefähr ½ Zoll starkes Trumm in dem Mandelstein bildet. Farbe schneeweiss; Textur dicht und erdig; matt; undurchsichtig; sehr zäh; Härte = 5,25; spec. Gewicht = 2,217. Die Bestandtheile waren nach Thomson's Analyse folgende:

Kieselerde . . .	44,840
Thonerde . . .	28,484
Kalkerde . . .	10,684
Eisenoxydul . .	Spur
Natron	5,360
Wasser mit Spuren von Salzsäure .	10,280
	99,848.

24) In dem *Levyn* aus Irland fand Thomson:

Kieselerde . . .	44,750
Thonerde . . .	20,333
Kalkerde . . .	8,833
Talkerde . . .	0,770
Natron	3,333
Wasser	20,000
	98,019.

Diese Analyse stimmt sehr mit der Berzelius'schen überein und ist auch nicht wesentlich von der Connel'schen verschieden.

25) *Lehuntit* (zu Ehren des Capitain Lehunt). Dieses Mineral findet sich zu Glem-Arm, einer steilen Felsenküste, in der irischen Grafschaft Antrim, in einem Mandelsteinfels. Erscheint dem unbewaffneten Auge wie ein Stück Zucker; unter dem Mikroskop aber als aus kleinen Schüppchen bestehend. Zerschlägt man die Masse, so erscheint sie aus 5 verschiedenen Lagen bestehend, von denen drei fleischroth und zwei weiss sind, welche jene in drei Theile trennen. Auch kann das Stück als eine fleischrothe Masse mit zwei parallelen weissen Linien in der Nähe der Mitte, beschrieben werden. An den Kanten durchscheind; Härte = 3,75; spec. Gewicht = 1,953.

Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem weissen Email; mit Soda leicht zu einem solchen; mit Borax und Phosphorsalz bildet er eine durchsichtige Kugel mit einem Kieselskelett, welches beim Abkühlen undurchsichtig wird. Die Bestandtheile sind nach der Analyse des Dr. Thomson:

Kieselerde . . .	47,33
Thonerde . . .	24,00
Natron	13,20
Kalkerde . . .	1,524
Wasser	13,60
	99,654.

26) Der *Cluthalit* (von Clutha, dem Namen des Clydethals) findet sich im westlichen Theile der Killpatrik-Berge bei Dumbarton, er bildet grosse Nieren im Mandelstein, die aus Aggregaten unvollkommener Krystalle mit rauhen Oberflächen bestehen, welche als gerade rechtwinkelige Prismen erscheinen. Farbe fleischroth; undurchsichtig oder an den Kanten durchscheinend; Glasglanz; spröde; leicht zerbrechlich; Härte = 3,5; spec. Gewicht = 2,166. Die Bestandtheile sind nach der Analyse Thomson's:

Kieselerde . . .	51,266
Thonerde . . .	23,560
Eisenoxydul . .	7,306
Natron	5,130
Talkerde . . .	1,233
Wasser	10,553
	99,048.

27) Der *Erinit**) (von Erin, dem altirischen Namen Irlands) findet sich in dem Mandelstein der Grafschaft Antrim, ungefähr ½ deutsche Meile östlich vom Riesendamme. Derb, sehr feinkörnig, Bruch kleinmuschlig, Farbe gelblichroth, undurchsichtig; Fettglanz; fühlt sich seifenartig an; Härte = 1,75; spec. Gewicht = 2,04. Erhitzt giebt er ungefähr ein Viertel seines Gewichts Wasser von sich. Vor dem Löthrohr wird er weiss, schmilzt aber nicht; mit Soda schmilzt er mit Aufbrausen zu einem blasigen Glase, mit Borax zu einem durchsichtigen farblosen Glase, mit Phosphorsalz zu einer undurchsichtigen weissen Fritte. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	47,036
Thonerde . . .	18,464
Kalkerde . . .	1,000
Eisenoxydul . .	6,360
Talkerde . . .	Spur
Wasser	25,280
	98,140.

*) Dieses Mineral muss von dem *Erinit* Haidinger's unterschieden werden, der aus arseniksaurem Kupferoxyd besteht.

28) Analysen des *Stilbits (Desmins)*, einer rothen Varietät aus der Nachbarschaft von Dumbarton in Schottland und einer weissen Varietät nach Thomson:

Kieselerde .	52,50	54,805
Thonerde .	17,318	18,205
Kalkerde. .	11,520	9,830
Wasser . .	17,450	19,000
	99,788.	101,84.

29) Analyse einer schönen, schneeweissen, krystallisirten Varietät des *Heulandits* von den Faröern, nach Thomson:

Kieselerde . . .	59,145
Thonerde . . .	17,920
Kalkerde . . .	7,652
Wasser	15,400
	100,117.

30) Analyse einer krystallisirten Varietät des *Brewsterits*, nach Thomson:

Kieselerde . . .	53,045
Thonerde . . .	16,540
Baryterde . . .	6,050
Strontianerde . .	9,005
Kalkerde. . . .	0,800
Wasser	14,735
	100,175.

31) Analyse zweier Varietäten des *Kreuzsteins*, nach Thomson:

Kieselerde .	48,753	48,02
Thonerde .	15,100	22,60
Baryterde .	14,275	—
Kalkerde .	3,180	6,56
Kali . . .	2,550	7,50
Eisenoxydul .	—	0,18
Wasser . .	14,000	16,75
	97,858.	100,61.

32) Analyse einer Varietät des *Apophillits* von Utö in Schweden:

Kieselerde . . .	51,008
Kalkerde . . .	26,236
Kali	5,888
Wasser	16,500
	99,623.

33) *Rhodalit.* Dieses Mineral hat sich in Irland in einem Mandelstein gefunden und es schien Regen und die Atmosphäre

zum Theil darauf eingewirkt zu haben. — Textur erdig; jedoch scheint es aus einem Aggregat von kleinen rechtwinkligen Prismen, mit quadratischer Grundfläche zu bestehen. Es ist mit erdigem kohlensaurem Kalk und mit kleinen glänzenden Krystallen vermengt, die das Ansehn des Chabasits haben. Farbe zwischen rosen- und fleischroth; Härte ungefähr = 2,0, lässt sich leicht mit dem Nagel ritzen; spec. Gewicht = 2,000. Jedoch war es unmöglich, das Stück gänzlich von Luft zu befreien.

Vor dem Löthrohr für sich unveränderlich. Mit Soda schmilzt es in der äussern Flamme zu einer grünlich-blauen durchsichtigen Kugel, die in der innern Flamme gelb wird. Mit Borax schmilzt sie zu einer durchsichtigen, farblosen Kugel. Mit Phosphorsalz schmilzt es nicht. So viel als thunlich vom Kalk und Chabasit befreit, enthält es nach der von Richardson in Thomson's Laboratorium angestellten Analyse:

Kieselerde . . .	55,9
Thonerde	8,3
Eisenoxyd. . . .	11,4
Manganoxyd . . .	Spur
Kalkerde	1,1
Talkerde	0,6
Wasser	22,0
	99,3.

34) *Neurolit* (von *νεῦρον*, Sehne, wegen der fasrigen Structur). Diess Mineral fand sich zu Stamstead in Unter-Canada. Textur unvollkommen blättrig, bestehend aus dünnen Fasern von einiger Breite, jedoch undeutlich. Das Stück schien von einem ungefähr 2 Zoll mächtigen Gange herzurühren. Nicht die geringste Spur von einer Krystallisation; Bruch uneben. Farbe grünlichgelb, undurchsichtig, oder nur an den Kanten durchscheinend. Spröde; Härte = 4,25; spec. Gewicht = 2,476.

Vor dem Löthrohre giebt er Wasser, wird schneeweiss und zerreiblich, aber schmilzt nicht. Mit Soda schmilzt er langsam zu einem durchsichtigen, etwas gelbgefärbten Glase, welches beim Abkühlen in verschiedenen Richtungen reisst. In Borax scheint er sich nicht aufzulösen, sondern es bleibt eine schneeweisse undurchsichtige Materie in der Mitte der farblosen

Kugel. Mit Phosphorsalz sind die Erscheinungen dieselben. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	73,00
Thonerde . . .	17,35
Kalkerde . . .	3,25
Talkerde . . .	1,50
Eisenoxyd . . .	0,40
Wasser	4,30
	99,80.

35) Analysen des *Epidots*, einer krystallisirten Varietät von bouteillengrüner Farbe (1), einer sehr schön krystallisirten Varietät aus Amerika (2); beide Analysen von Thomson; der sogenannten Skorza, analysirt von Byrkmirn in Thomson's Laboratorium (3); einer Varietät aus Irland, analysirt von Richardson, ebenfalls in Thomson's Laboratorium (4).

	(1)	(2)	(3)	(4)
Kieselerde .	37,200	38,240	38,60	38,05
Thonerde . .	23,825	18,828	26,15	21,25
Kalkerde . .	23,075	24,080	23,84	20,20
Talkerde . .	—	0,480	—	—
Eisenoxydul .	13,041	17,440	10,50	17,30
Manganoxydul	—	—	—	1,00
Feuchtigkeit .	2,000	0,800	1,30	2,45
	99,141.	100,588.	100,35.	100,25.

36) *Bytownit.* Diess Mineral ist in der Nähe von Bytown in Ober-Canada vorgekommen, und daher auch der Name. Es findet sich in einer amorphen Masse von körniger Textur; Bruch splittrig, mit einigen blättrigen Partieen, die kleinen Krystallen ähnlich sind. Farbe licht-gräulichblau, durchscheinend, glasglänzend; Härte = 6; spec. Gewicht = 2,801.

Vor dem Löthrohr wird er zerreiblich und weiss, schmilzt aber nicht. Mit Soda blähet er sich auf, schmilzt aber nur langsam zu einer weissen Kugel. Mit Borax schmilzt er zu einem durchsichtigen farblosen Glase, welches ein Kieselskelett hinterlässt. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde. . .	47,567
Thonerde . . .	29,647
Kalkerde . . .	9,060
Eisenoxyd . . .	3,575
Talkerde . . .	0,400
Natron	7,600
Feuchtigkeit . .	1,980
	99,829.

37) *Vermiculit* (von *vermis* der Wurm, weil sich das Mineral, wenn es rothglühend gemacht wird, wie ein Wurm windet) findet sich zu Vermont in den vereinigten Staaten. Er besteht aus glimmerartigen Blättchen, die mit einer weisslichen Materie unter einander verbunden sind. Fettglanz; fühlt sich fettig an; geschmeidig; Härte = 1; spec. Gew. = 2,5252.

Wenn er fast rothglühend gemacht wird, so schwillt er mit einer wurmförmig windenden Bewegung auf. Beim Glühen erhält er ein Silberartiges Ansehn mit einer Nuance ins Rothe oder Gelbe. — Vor dem Löthrohre für sich unschmelzbar; mit Soda giebt er in der Reductionsflamme ein grünliches und in der Oxydationsflamme ein amethystfarbenes Glas. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	49,080
Talkerde . . .	16,964
Eisenoxyd . . .	16,120
Thonerde . . .	7,280
Wasser	10,276
Mangan	Spur
	99,720.

38) *Tuesit* (von Tuesa, dem lateinischen Namen des Flusses Tweed in Schottland). Fand sich im rothen Sandstein an den Ufern des Flusses Tweed. Farbe milchweiss; undurchsichtig; Fettglanz, fast matt, geschmeidig; Härte = 2,5; spec. Gew. = 2,5 bis 2,6. Vor dem Löthrohre nimmt er eine lichtblaue Farbe an und wird spröde; mit Soda schmilzt er zu einer undurchsichtigen Masse; mit Borax oder Phosphorsalz zu einer farblosen Glaskugel. Die Bestandtheile sind nach den Analysen von R. Thomson und Richardson:

Kieselerde . .	44,300	43,80
Thonerde . .	40,400	40,10
Eisenoxydul .	—	0,945
Kalkerde . .	0,755	0,64
Talkerde. . .	0,500	0,55
Wasser . . .	13,500	14,21
	99,455.	100,245.

Man kann vortreffliche Schieferstifte daraus anfertigen.

39) *Kirwanit* (zu Ehren des Herrn Kirwan benannt). Diess Mineral fand sich an der Nordost-Küste von Irland, in den Blasenräumen eines basaltischen Gesteins. Textur excen-

trisch-fasrig und büschelförmig. Farbe dunkel olivengrün, undurchsichtig; Härte = 2; spec. Gewicht = 2,941.

Vor dem Löthrohr für sich wird er schwarz und schmilzt zum Theil. Mit Soda, Borax oder Phosphorsalz schmilzt er und bildet ein dunkelbraunes Glas. Die Bestandtheile sind nach R. Thomson:

Kieselerde . . .	40,50
Eisenoxydul . . .	23,91
Kalkerde	19,78
Thonerde	11,41
Wasser	4,35
	99,95.

40) *Scorilit* (wegen der Aehnlichkeit mit Schlacken, scoria). Das Mineral fand sich zu Juan del Rio Casa del Calvaxio in Mexiko; es fühlt sich rauh an und hat das Ansehen von Schlacke mit vielen Blasenräumen; Farbe äusserlich röthlichbraun, innerlich dunkelbraun; Strich weiss; Härte = 2; spec. Gewicht = 1,708.

Vor dem Löthrohr wird er weisser, schmilzt aber nicht. Mit Soda schmilzt er leicht zu einem gelben oder bouteillengrünen, durchsichtigen Glase, je nach der Art der Flamme, der er ausgesetzt worden. Mit Borax schmilzt er leicht zu einem blasigen durchsichtigen gelben Glase. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	58,020
Thonerde . . .	16,780
Eisenoxydul . .	13,328
Kalkerde . . .	8,620
Wasser	2,000
	98,748.

41) Der *Huronit* fand sich eingewachsen in hornblendeartigen grossen Geschieben in der Nähe des Huron-Sees. Das Mineral bildet fast sphärische Massen, die mit dem umgebenden schwarzen Gestein fest verwachsen sind. Die Structur ist zum Theil unvollkommen theilbar, zum Theil körnig; Farbe licht-gelblichgrün; das Pulver ist graulich-weiss. Fettglanz, und auf den Theilungsflächen Perlmutterglanz. An den Kanten durchscheinend; Härte = 3,25; spec. Gewicht = 2,8625.

Glühend gemacht, wird er graulichweiss und verliert an Gewicht. Vor dem Löthrohr ist er für sich unschmelzbar. Mit

den gewöhnlichen Flüssen schmilzt er zu einem grünlichen Glase. Die Säuren haben keine Einwirkung darauf. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . . .	45,80
Thonerde	33,92
Eisenoxydul . . .	4,32
Kalkerde	8,04
Talkerde	1,72
Wasser	4,16
	97,96.

42) Analyse des *Saussurit* vom Cap Lizard in Cornwall nach Thomson:

Kieselerde . . .	82,168
Thonerde . . .	5,072
Eisenoxydul mit etwas Mangan .	2,880
Kalkerde . . .	5,520
Talkerde . . .	4,520
Kali	Spur
	100,160.

43) *Gadolinit.* Das vom Dr. Steele und Dr. Thomson in dem Laboratorium des letztern analysirte Stück hatte letzterer von einem deutschen Mineralogen erhalten, der es in einem schwedischen Cabinet gefunden hatte. Es wog mehrere Unzen. Beim Zerstossen des Minerals fand man darin kleine Körnchen von metallischem Platin sehr unregelmässig vertheilt. Man fand in wenigstens 200 Grän Gadolinit, 2,33 Grän Platin. Dr. Steele erkannte in diesem Gadolinit einen bedeutenden Gehalt von Beryllerde, den Berzelius übersehen hat, obwohl er schon von Eckeberg bemerkt worden war. Zu den Resultaten der Analyse von Thomson und Steele sind noch die einer andern gefügt, die von Richardson ausgeführt worden ist.

Kieselerde . .	24,330	24,65
Yttererde . .	45,330	45,20
Ceroxydul . .	4,333	4,60
Beryllerde . .	11,600	11,05
Eisenoxydul .	13,590	14,55
Mangan . . .	Spur	—
Feuchtigkeit .	6,986	0,50
	100,179.	100,55.

44) Analyse des *Thulit* von Suland in der norwegischen Provinz Tellemarken von Thomson:

Kieselerde . . .	46,10
Ceroxydul . . .	25,95
Kalkerde . . .	12,50
Eisenoxyd . . .	5,45
Kali	8,00
Feuchtigkeit . .	1,55
	99,55.

45) Analyse des *Sillimanit* von Petty Pog bei Saybrook im Connecticut von Th. Muir (in Thomson's Laboratorium ausgeführt):

Kieselerde. . .	38,670
Thonerde . . .	35,106
Zirkonerde . .	18,510
Eisenoxyd . . .	7,216
	99,502.

46) *Crucit.* Dieses sonderbare Mineral hat sich eingesprengt in purpurfarbenem Thonschiefer zu Clonmell in der irischen Grafschaft Waterford gefunden.

Es kommt immer krystallisirt vor. Die Krystalle sind vierseitige rhombische Prismen von 60°, ungefähr einen Zoll lang und ungefähr $\frac{1}{3}$ Zoll stark. Zwei derselben sind stets unter Winkeln von 60° und 120° durch einander gewachsen und bilden ein Kreuz, daher der Name. Zuweilen durchkreuzen sich auch drei Krystalle und bilden eine Art von sechsstrahligem Stern. — Die Farbe ist im Innern schwarz, mit etwas metallischem Glanz, äusserlich, augenscheinlich von der Einwirkung der Atmosphäre roth und matt; undurchsichtig. Wirkt nicht auf die Magnetnadel. Härte = 3; spec. Gewicht = 3,579; das eines andern Stückes = 3,8095. Jedoch war die zur Bestimmung des Gewichts angewendete Menge des Minerals zu gering, um mit grosser Genauigkeit operiren zu können.

Vor dem Löthrohr verhält es sich genau so wie Eisenoxyd. Die Analyse wurde mit grosser Sorgfalt von R. Thomson ausgeführt, jedoch war es unmöglich, die Krystalle gänzlich von der umschliessenden Materie zu trennen. Die Bestandtheile waren folgende:

Eisenoxyd	81,666
Thonerde	6,866
Kieselerde und Glimmerblättchen	6,000
Kalkerde	4,000
Talkerde	0,532
	99,064.

Es ist unmöglich, irgend eine genügende Folgerung aus der Analyse abzuleiten, da ein Theil von den Bestandtheilen der Matrix angehören.

47) *Mullicit*, von Thomson als Species aufgeführt, offenbar eine Varietät des Vivianits, von den Mullica-Bergen, in der Provinz Gloucester in Neu-Jersey; spec. Gewicht = 1,787. Bestandtheile nach Thomson:

Phosphorsäure . .	24,00
Eisenoxydul . .	42,65
Wasser . . .	25,00
Quarzkörner . .	7,90
	99,55.

Mit den Quarzkörnern war das Mineral innig vermengt.

48) Analyse eines *Titaneisens* von Dr. H. Colquhoun, ausgeführt in Thomson's Laboratorium:

Titansäure . . .	57,187
Eisenoxydul . .	39,780
Manganoxydul .	2,175
	99,142.

49) *Wasserhaltiges kohlensaures Eisen* (hydrous Carbonate of Iron). Dieses Mineral findet sich häufig in den Gruben von Alston Moor, wo es Braunspath genannt wird. Besteht aus Aggregaten von kleinen, unregelmässigen, mit einander verwachsenen Rhomboëdern, mit gekrümmter Oberfläche. Farbe schmuzig schwärzlichbraun; Strich braun. Perlmutterglanz, fast matt, undurchsichtig; fast spröde; Härte = 3,25; spec. Gewicht = 3,404.

Die Krystalle des untersuchten Stücks hatten einen dünnen Ueberzug von einer braunen Materie, mit einem starken Perlmutterglanz, und mit denselben Bestandtheilen wie die Krystalle, allein nicht verändert, wie es der Fall sein würde, wenn sie der Atmosphäre ausgesetzt gewesen. Die Bestandtheile des Minerals sind nach Thomson:

Kohlensäure . . .	18,50
Eisenoxydul . . .	30,27
Eisenoxyd . . .	37,65
Manganoxydul . .	4,75
Wasser	8,30
	99,47.

Die Kohlensäure ist wahrscheinlich mit dem Eisenoxydul und das Wasser mit dem Oxyd verbunden. Das Mineral besteht ungefähr aus:

8 Atomen kohlensaurem Eisen
9 - wasserhaltigem Eisenoxyd.

Herr Thomson nimmt daher als nicht unwahrscheinlich an, dass das Mineral zuerst ein reines kohlensaures Eisen war, dass aber in der Atmosphäre ein Theil des Eisens zu Oxyd wurde, und folglich seine Kohlensäure verlor, die von einer äquivalenten Wassermenge ersetzt wurde.

50) *Commingtonit.* Diess Mineral fand sich zu Commington in Massachusets in einem Gestein, welches aus Quarz, Granat und Commingtonit besteht. Unvollkommen krystallisirte Massen, die aus etwas aus einander laufenden Nadeln bestehen. Farbe graulichweiss; seidenglänzend; undurchsichtig, oder an den Kanten durchscheinend; Härte = 2,75; spec. Gewicht = 3,2014.

Vor dem Löthrohr unschmelzbar; mit Soda schmilzt es mit Aufbrausen zu einem dunkeln Glase; mit Borax oder Phosphorsalz zu einer schwarzen Glaskugel. Die Bestandtheile sind nach der, in Thomson's Laboratorium ausgeführten Analyse des Dr. Th. Muir folgende:

Kieselerde . . .	56,543
Eisenoxydul . . .	21,669
Manganoxydul . .	7,802
Natron	8,439
Feuchtigkeit . .	3,178
	97,631.

51) *Polylit* (von πόλυς, viel und λίθος, Stein, weil das Mineral viele Bestandtheile hat). Er bildet eine, ungefähr ¼ Zoll starke Lage im Magneteisenstein, zu Hoboken in Neu-Jersey. Er besteht aus Tafeln, die nur nach einer Richtung theilbar sind, und hat in seinem Ansehn grosse Aehnlichkeit mit *Hornblende*, oder mehr noch mit dem *Arfvedsonit*. Farbe schwarz;

Glasglanz; undurchsichtig; spröde; Härte = 6,25; spec. Gewicht = 3,231.

Vor dem Löthrohre wird die Farbe lichter, allein er schmilzt nicht. Mit Soda schmilzt er schwierig zu einer braunen Fritte; rothglühend durchsichtig, beim Abkühlen undurchsichtig werdend. Mit Borax schmilzt er langsam zu einem schwarzen durchsichtigen Glase. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kieselerde . .	40,040
Eisenoxydul . .	34,080
Manganoxydul .	6,600
Thonerde . .	9,425
Kalkerde . .	11,540
Wasser . . .	0,399
	102,084.

52) *Neukirchit*, eine zu Neukirch im Elsass gefundene Species von Manganerz, die sonst zu dem Grau-Manganerz gerechnet wurde. Sie findet sich in kleinen Nadeln, die, wenn man sie durch ein starkes Mikroskop betrachtet, als gerade rechtwinkliche Prismen, mit einer quadratischen Basis erscheinen, die jedoch nicht gemessen werden können und einen Ueberzug auf rothem Glaskopf bilden. Farbe glänzend schwarz; Metallglanz; undurchsichtig. Fast geschmeidig; Härte = 3,0 bis 3,5; spec. Gewicht = 3,824. Die Bestandtheile sind nach der, im Thomson'schen Laboratorium ausgeführten Analyse von W. Muir folgende:

Manganoxyd . .	56,30
Eisenoxyd . .	40,35
Wasser . . .	6,70
	103,35.

53) *Wasserfreies Zink-Silicat*, oder *Williamsit* (Wilhelmit) aus der Schweiz: formlose Massen, mit kleinen Krystallen besetzt, die das Ansehen von rechtwinklichen Prismen haben, aber sehr rauh sind; Bruch körnig und uneben. Farbe verschiedene Nüancen von Gelb, stark ins Braune geneigt; Strichpulver hellgelb; Fettglanz; spröde; die Krystalle vom Durchsichtigen bis Durchscheinenden wechselnd; die Masse nur an den Kanten durchscheinend. Härte = 5,0; spec. Gewicht = 3,935.

Das Verhalten vor dem Löthrohre dasselbe wie das des wasserhaltigen Zinksilicats. Bestandtheile nach Thomson und nach Levy:

Zinkoxyd	68,77	72,33
Kieselerde	26,97	27,67
Eisenoxyd	1,48	
Thonerde mit Spuren von Zink	1,44	
Wasser	1,25	
	99,91.	100,00.

54) *Ueberschwefelblei* (Supersulphuret of Lead). Dieses Mineral ist im nördlichen England nicht selten; das von Herrn Thomson analysirte Stück war aber aus Irland. Derb, feinkörnige Textur. Farbe blau; Metallglanz, undurchsichtig. Härte = 3; spec. Gewicht = 6,713.

Vor dem Löthrohr auf Holzkohle verbrennt es mit blauer Flamme, verpufft, schmilzt alsdann und hinterlässt eine Kugel von reinem Blei. Wenn 10 Theile von dem Mineral in einer Glasröhre erhitzt werden, so sublimiren sich 1,79 Theile Schwefel und es bleibt gewöhnlicher Bleiglanz zurück, daher besteht es aus:

Bleiglanz . . .	98,21
Schwefel . . .	1,79
	100,00.

55) *Eisenhaltiger Wismuthglanz* (ferruginous Arseniet of Bismuth). Diess Mineral findet sich zu Schneeberg in Sachsen derb, aus zusammengewachsenen Platten oder Säulen bestehend. Farbe äusserlich haarbraun, auf dem Bruch bräunlichgelb; Fettglanz; spröde; Härte = 5,5; spec. Gewicht = 3,684. Vor dem Löthrohr verpufft es plötzlich, entwickelt einen Arsenikgeruch und verbrennt mit blauer Flamme, indem es nach den obwaltenden Umständen entweder zerstreut wird, oder zu einer metallischen Kugel schmilzt. In Salpeter- und Salzsäure auflöslich. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Arsenik . . .	38,092
Wismuth . . .	55,913
Eisen . . .	6,321
	100,326.

56) Analyse einer schönen krystallisirten Varietät des *Kupferglanz*, aus den United Mines in Cornwall nach Thomson:

Kupfer . . .	77,16
Schwefel . . .	20,62
Eisen . . .	1,45
	99,23.

57) *Amianthförmiger Euchroit* (Amianthiform Diarseniate of Copper). Aggregate von sphärischen Massen, von denen jede aus biegsamen haarförmigen Fasern besteht, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunct ausgehen. Die Länge dieser Fasern wechselt von ¼ bis ½ Zoll. Farbe licht olivengrün in verschiedenen Nuancen. Weich genug, um mit dem Nagel geritzt zu werden. Undurchsichtig; geschmeidig; spec. Gewicht = 4,2697. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Kupferglimmer und Olivenit. Bestandtheile nach Thomson:

Arseniksäure . .	40,61
Kupferoxyd . .	54,98
Wasser . . .	4,41
	100,00.

58) Analyse des *Olivenits* von Richardson:

Arseniksäure . .	39,9
Kupferoxyd . .	56,2
Wasser . . .	3,9
	100,0.

59) Analyse des *spiessigen Olivenits* (Cuivre arseniaté trihédral *Bournon's*) von Richardson:

Arseniksäure . .	39,80
Kupferoxyd . .	56,65
Wasser . . .	3,55
	100,00.

Ausser den hier aufgeführten enthält das Thomson'sche Werk noch manche andere, noch unbekannte Analysen bekannter Mineralien, theils von dem Verfasser, theils von seinen Schülern.

Aus dem im vorigen Jahre zu Newhaven in Nordamerika erschienenen: „Treatise on Mineralogy second Part, consisting of Descriptions of the Species, and Tables illustrative of their natural et chemical Affinities," von Charles Upham Shepard, Prof. der Naturgeschichte zu Newhaven, 2 Bände von 42 Bogen kl. 8. mit 500 Holzschnitten von Krystallfiguren. In diesem trefflichen Werke, welches ich der Güte des Herrn Verfassers verdanke, sind recht viele, bis jetzt noch unbekannte amerikanische Krystallformen, sonstige Abänderungen, Fundorte und auch die Beschreibungen einiger neuer Mineralien aufgeführt, die ich hier mittheile. Das Werk ist übrigens in alphabetischer Folge ausgearbeitet.

Boltonit (Parachroser Tafelspath). Derb, von körniger Zusammensetzung; grosse Individuen. Theilbarkeit in einer Richtung ziemlich deutlich, in zwei andern zu der ersten schiefen undeutlich, Spuren eines doppelt schiefen Prismas andeutlich. Bruch uneben oder kleinmuschlig.

Glasglanz. Farbe bläulichgrau, gelblichgrau, wachsgelb und gelblichweiss. Die dunklern Farben werden an der Luft gelb. Strich weiss. Durchsichtig oder durchscheinend.

Härte = 5,0 bis 6,0. Spec. Gewicht 2,8 bis 2,9.

Vor dem Löthrohr für sich wird er weiss, schmilzt aber nicht. Mit Borax löst er sich langsam zu einem durchsichtigen Glase auf. Nach der Analyse von Th. Thomson enthält das Mineral:

Kieselerde . .	56,64
Talkerde . .	36,52
Thonerde . .	6,07
Eisenoxydul .	2,46.

Der Boltonit findet sich häufig eingesprengt in weissem Kalkstein, zuweilen mit Petalit, sehr häufig zu Bolton in Massachusets und auch in den benachbarten Steinbrüchen von Boxborough und Littleton.

Zuerst wurde das Mineral für Pyrallolit angesehen und Dr. Thomson, der es analysirte, nannte es *Magnesia-Bisilicat* (in seinem neuen mineralogischen Werke I. S. 173, beschreibt er es als eine Abänderung des *Pikrosmins*).

Herrerit (Staphyliner Tellur-Baryt). Derb in eierförmigen Massen. Theilbarkeit nach drei Richtungen, die rhomboëdrische Bruchstücke liefern, deren Winkel wegen Krümmung der Flächen nicht bestimmt werden können. Auch fasrig, die Fasern dünn und strahlig, zuweilen auch in Folge einer erlittenen Zersetzung erdig.

Glasglanz, in den Perlmutterglanz geneigt, auf den frischen Bruchflächen glänzend. Farbe pistazien-, smaragd- und grasgrün; Strich gelblichgrau. Durchscheinend.

Spröde. Härte = 4,0 bis 4,5. Spec. Gewicht = 4,3. Vor dem Löthrohr auf Holzkohle wird er zuerst grau und giebt später einen weissen Rauch, welcher an der Kohle hängt. Richtet man die Reductionsflamme des Löthrohrs darauf, so wird er schön grasgrün. In einer offenen Röhre erhitzt, ent-

wickelt er einen häufigen weissen Rauch, der an dem Glase hängen bleibt und mit dem Mikroskop untersucht, aus unzähligen weissen und durchsichtigen Kügelchen besteht. Die Bestandtheile sind nach Herrera:

Tellur . . .	55,58
Nickeloxyd . .	12,32
Kohlensäure . .	31,86
	99,76.

Das Mineral findet sich auf einem Erzgange im Kalkstein mit Bleierzen, gediegenem, Horn- und Jodsilber, zu Albarradon in Mexico.

Mikrolit (Oktaëdrischer Tungstein-Baryt). Tesseral. Die Krystalle sind Oktaëder mit abgestumpften Kanten (mit den Dodekaëderflächen), und Oktaëder mit vierflächiger Zuspitzung der Ecken (mit den Leuzitflächen). Theilbarkeit, jedoch unvollkommen, findet sich parallel den Oktaëderflächen. Bruch muschlig und uneben. Die Oberfläche der Oktaëder- und der Leuzitflächen gewöhnlich matt.

Fettglanz. Farbe strohgelb bis dunkelröthlich braun. Durchsichtig bis durchscheinend an den Kanten. Strich weiss, allein wenn die Farbe des Minerals braun ist, der Farbe ähnlich.

Spröde. Härte = 5,0 bis 5,5. Spec. Gewicht = 4,75 bis 5,00.

Vor dem Löthrohre für sich bleibt er unverändert. In Boraxglas wird er langsam aufgelöst und färbt es gelb, welche Farbe jedoch beim Abkühlen blasser wird. Er bleibt jedoch durchsichtig, wenn man ihn nicht der Flamme unterwirft, worauf er wolkig und beim Abkühlen zu einem blassgelben Email wird. Soda wirkt nicht leicht darauf ein. In Salpetersäure unauflöslich. Der Hauptbestandtheil scheint Ceroxyd zu sein.

Ist zu Chesterfield in Massachusets, auf einem Gange von Albit, der grünen und rothen Turmalin enthält, vorgekommen. Die grössten unter den vorgekommenen Krystallen wogen nur 0,4 Grän. Sie erscheinen in dem Albit eingesprengt, vorzüglich an der Grenze mit rauchgrauem Quarz.

Troostit (Rhomboëdrischer Parachros- Baryt). Rhomboëdrisch. Die Krystalle sind 6seitige Prismen, in der Endigung mit einem flachen Rhomboëder, dessen Flächen unter 115° zu einander und unter 122° zu den Prismenflächen geneigt sind.

Ihre Endkanten sind durch die Flächen des nächst stumpferen Rhomboëders abgestumpft. — Ausser krystallisirt, in Körnern und derb von körniger Zusammensetzung.

Theilbarkeit vollkommen nach der geradangesetzten Erdfläche und spurenweis nach dem Rhomboëder von 115°. Die Prismenflächen glatt und glänzend, die Rhomboëderflächen matt. Bruch muschlig.

Glasglanz, in den Fettglanz geneigt. Farbe blass-spargelgrün, gelb, grau und röthlich braun. Keine davon lebhaft. Durchsichtig bis durchscheinend.

Spröde. Härte = 5,5. Spec. Gew. = 4,0 bis 4,1.

Vor dem Löthrohre wird er durchsichtig und schmilzt an den Kanten. Mit Borax löst er sich auf und giebt die violette Färbung des Manganoxyds. In Salpetersäure löst er sich mit Aufbrausen auf, entwickelt Chlor und hinterlässt einen Rückstand von Kiesel. Die Bestandtheile sind nach Thomson:

Kiesel	30,650
Manganoxydul	46,215
Eisenoxyd	15,450
Feuchtigkeit und Kohlensäure	7,300
	99,615.

Findet sich zu Sterling in Neu-Jersey mit Franklinit in, zuweilen einen Zoll langen, Krystallen.

Dr. Thomson, der das Mineral schon vor zehn Jahren, nach unvollkommenen Krystallen untersuchte und analysirte, beschreibt es in seinen „Outlines of Mineralogy“ u. s. w. I. 519 unter dem Namen: „*Eisenhaltiges Mangan-Silicat*“.

II.

Ueber die Behandlung des Graukupfererzes von Sainte-Marie-aux-Mines durch directe Cupellation,

von

P. Berthier.

(Annales de chimie et de physique Tome LX. p. 381.)

(Frei und abgekürzt.)

Junker, Director der Bergwerke von Poullaouen, hatte eine ziemlich beträchtliche Menge des silberhaltigen Graukupfererzes zu seiner Bestimmung und zwar als Schlich; er benutzte

diess, um das Erz im Grossen der directen Cupellation zu unterwerfen, um, wenn er Vortheil dabei sähe, diese Behandlungsart zu befolgen. Da diese Versuche einen günstigen Erfolg hatten, so theilt er seine Resultate allen denen mit, welche an den Fortschritten der Metallurgie Antheil nehmen.

Das Erz von Sainte-Marie (Oberrhein) ist ein graues arsenikhaltiges Kupfer mit ein wenig Spiessglanz, welches bis $\frac{1}{100}$ Silber enthält; eben dieses Reichthums wegen betreibt man das Schlämmen des Schlichs nicht bis zum letzten Punct und es bleibt darin stets eine ziemlich grosse Menge der Gangart, weshalb denn auch der Gehalt an Silber weit geringer ist, wie der des auserlesenen Erzes. Zu der metallurgischen Arbeit wandte man mehrere Arten an, deren Reichthum wechselte zwischen 0,0053—0,0073. Man konnte annehmen, dass diese Mischung 0,0064 Silber 0,26 Kupfer und wenigstens 0,22 der Gangart enthält. Die Gangart besteht aus Quarz mit thonartigen Massen gemischt und beinahe aus 0,09 seines Gewichts schwefelsauren Baryts.

Nachdem man diese Unterschiede gefunden hatte, schritt man zur Operation, wie folgt: die Capelle war nach der gewöhnlichen Methode geschlagen, jedoch mit mehr Sorgfalt, man hatte sie mit 10,867 Kilogrammen Werkblei in Mulden bedeckt. Der Wind wurde auf das geschmolzene Metall durch eine Röhre von 0^m029 geleitet und zeigte mittelst des Wassers des Manometers 0^m8—0^m9 an. Nachdem man 300 Kilogramme Abzug entfernt hatte, liess man ungefähr 1,000 Kilogr. käuflicher Silberglätte schmelzen und sodann den Wind anhalten. Man schüttete 1,045 Kilogramme des kupferhaltigen Erzes, welches so gleichmässig wie nur möglich war, mittelst eines grossen eisernen Löffels in das Bad. Es fand ein sehr lebhaftes Sprizzen Statt, welches 2 Minuten dauerte. Es entwickelten sich arsenikalische Dämpfe in Menge; man roch diess besonders an der Seite des Blaserohrs. Die geschmolzene Masse blähte sich bedeutend auf und bildete eine schwarze, sehr blasige, leichte Schlacke, ähnlich dem Abstrich (No. 1), auf deren Mitte man hin und wieder kleine Haufen flüssigen Rohkupfers, ähnlich den Oelflecken, sah.

Diess Rohkupfer war silberhaltig; man las es mit Sorgfalt aus und warf es ins Bad zurück.

In diesem Zeitraum hatte man den Wind gegen den vordern Theil des Ofens geleitet und der Silberglätte den Weg geöffnet. Es flossen jetzt die Schlacken No. 2 ab, die den vorhergehenden sehr ähnlich und mit vielem geschmolzenem Kupfer gemengt waren, welches man davon absonderte. Nach acht Stunden hörte das Kupfer auf sich zu zeigen und die Schlacken No. 4 nahmen eine weit hellere Farbe an. Nach 10 Stunden waren die Schlacken No. 6 und 7 sehr bleihaltig; endlich 14 Stunden nach Einbringung des Erzes war die Schlackenbildung beendet, man zog die letzten Schlacken No. 10 ab und die eigentliche Cupellation begann. Die Arbeit dauerte 22 Stunden, es ging daraus kupferhaltige Silberglätte von schmuziggelber und rother Farbe hervor; man sonderte die ersteren durch Handscheidung. Das Erkalten der Capelle und das Herausnehmen des Silberkuchens dauerte eine Stunde; man hatte bedurft:

1	Stunde	zum Schlagen der Capelle,
1	–	zum Einbringen der Bleikuchen,
1	–	um den Deckel aufzubringen,
9	–	um das Blei zu schmelzen,
1	–	um die Abzüge zu machen,
2	–	um die erste Silberglätte abzuziehen,
2	–	um 1,000 Kilogr. käufliche Silberglätte abzuziehen.

Die ganze Operation dauerte also 56 Stunden. Die gewöhnlichen Cupellationen mit reinem Blei dauerten nur gewöhnlich 48 Stunden, woraus man ersieht, dass man 8 Stunden bedurfte, um 1,045 Kilogramme des Kupfererzes zu verschlacken.

Die Arbeit ging sehr regelmässig, ohne üble Zufälle von Statten und bot keine Schwierigkeiten dar, nur war es nöthig, den Ofen viel stärker zu erhitzen, um die Schlackenbildung hervorzurufen, als wie es beim Werkblei der Fall zu sein braucht. Man war deshalb genöthigt, Klobenholz anzuwenden, während man sonst nur Reiserholz bedurfte. Aber auf der andern Seite hatte man gegen Ende der Schlackenbildung einen solchen Hitzgrad erreicht, dass man lange Zeit ohne neue Feuerung fortarbeiten konnte.

Der Gesammtverbrauch war 1,400 Reissbündel und 1 Klafter Holz.

Die Producte der Arbeit waren:

300	Kilogramme	Abzug,
810	–	käufliche Silberglätte,
980	–	kieselhaltige Schlacken,
1,250	–	schwefelhaltige Schlacken,
5,685	–	Bleiglätte zur Reduction,
525	–	Bleiglätte, welche 0,0002 Silber enthielt,
1,800	–	Bleiglätte waren in die Capelle eingegangen,
15	–	500 Silber in Kuchen, welche 15 Kil. 075 des gereinigten Silbers entsprechen, und endlich
2	–	85 Silberkörner, welche in der Capelle verspritzt waren.

Nimmt man den Bleigehalt dieser verschiedenen Producte, so findet man, dass man einen Gesammtverlust von 1,800 Kil. dieses Metalls hat, das heisst mehr als 16 p. C. Diese Berechnung wird indessen unrichtig sein, weil die Untersuchungen, die auf trocknem Wege angestellt worden sind, stets einen Gehalt an bleihaltigen Stoffen anzeigen, der bedeutend geringer als in der Wirklichkeit ist. Der Verlust an Blei kann nicht beträchtlich sein und reducirt sich gewiss auf eine Kleinigkeit, wenn man alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln anwendet, um die metallischen Stoffe zu sammeln, welche durch Verflüchtigung mit den gasförmigen Producten der Verbrennung fortgerissen sind.

Die Analysen der Hauptproducte der Operation gaben folgende Resultate:

	Schlacken				
	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 6.
Kieselerde	0,200	0,140	0,140	0,090	0,062
Eisenoxydul	0,060	0,055	0,010	0,060	0,022
Zinkoxyd	—	0,015	0,010	0,024	—
Kalk	0,014	0,020	0,015	0,010	—
Baryt	—	0,007	0,007	0,008	—
Kupferoxyd	0,026	0,030	0,020	0,016	0,030
Antimonoxyd / Arsenige Säure	0,050	0,050	0,040	0,015	0,100
Schwefelsaures Bleioxyd	0,040	—	—	—	0,040
Bleioxyd	0,610	0,673	0,698	0,762	0,746
	1,000.	1,000.	1,000.	1,000.	1,000.

	Schlacken.			
	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
Kieselerde	0,040	0,015	0,012	—
Eisenoxydul	0,030	0,025	—	0,004
Kupferoxyd	0,030	0,020	0,040	0,024
Antimonoxyd / Arsenige Säure	0,020	0,005	0,005 / 0,010	0,030
Schwefelsaures Bleioxyd	0,150	0,180	0,148	0,145
Bleioxyd	0,730	0,755	0,785	0,797
	1,000.	1,000.	1,000.	1,000.

No. 1. Die ersten Schlacken sind schön schwarz, matt, sehr magnetisch und gleichen den Schmiedeschlacken; das Pulver ist grau, Salzsäure löste sie völlig auf, Essigsäure entzog ihnen 0,23 Bleioxyd. Mit 2 schwarzem Fluss und 0,5 Borax geschmolzen, gaben sie 0,59 Blei, welches auch nicht eine Spur von Silber gab.

No. 2. Die zweiten Schlacken waren fest, ohne Blasen, hatten einen ungleichen oder muschelartigen schillernden Bruch, aber ohne bedeutenden Glanz, hatten eine aus dem Schwärzlichen ins Olivengraue ziehende Farbe und waren sehr magnetisch.

No. 3. Die dritten Schlacken waren fest, mit plattem oder körnigem Bruche, dunkelolivengrau und matt. Sie gaben beim Versuch 0,595 kupferhaltiges Blei, welches, wenig hämmerbar, bei der Cupellation 0,00005 Silber gab.

No. 4. Diese Schlacken glichen den vorhergehenden, Essigsäure entzog ihnen 0,29 Bleioxyd, mit etwas Eisenoxyd und Zinkoxyd gemischt. Diese Schlacken hingen dem flüssigen Rohkupfer an und waren vollständig davon getrennt worden.

No. 6. Diese festen Schlacken waren graubraun, sehr matt, auf dem Bruche unegal und körnig. Essigsäure entzog ihnen 0,45 Bleioxyd mit etwas Eisenoxyd gemischt.

No. 7. Diese Schlacken waren fest, auf dem Bruche ungleichmässig glänzend, zeigten einige Blättchen von heller Chocolatenfarbe, waren nicht magnetisch. Essigsäure entzog ihnen 0,66 Bleioxyd. Sie gaben beim Versuche 0,755 kupferhaltiges Blei, welches beim Cupelliren nur eine sehr kleine Spur von Silber gab.

No. 8. Diese festen Schlacken, mit ungleichem körnigem Bruche, zeigten Blättchen und selbst einige Krystalle in der Mitte, die hellgrau, nicht olivenfarbig waren.

No. 9. Die hin und wieder blasigen, festen Schlacken, von ungleichem körnigem Bruche und schuppiger Beschaffenheit, wie die Bleiglätte, und hell ziegelrother Farbe, verloren durch Essigsäure 0,74 Bleioxyd; der Rückstand war durch Kupferoxydul roth gefärbt.

No. 10. Diese Schlacken, den früheren ähnlich, aber mehr heller und hin und wieder grünlich gefärbt, glichen mehr der Bleiglätte als Schlacken. Essigsäure entzog ihnen 0,785 reines Bleioxyd. Sie gaben beim Versuch 0,85 kupferhaltiges Blei, welches auch nicht eine Spur von Silber enthielt.

Das Rohkupfer, welches sich mit den ersten Schlacken zugleich erzeugte und die Schlacken No. 4 und 5 begleitete, war von blättrigem Bruche, dunkelgrau und wenig glänzend. Es enthielt:

Schwefelblei . .	0,49	= 2 At.
Schwefelkupfer .	0,51	= 3 -
Arsenik eine Spur.		
	1,00.	

Behandelt man es mit starker, siedender Chlorwasserstoffsäure, so löst sich alles Blei auf, desgleichen mehr als die Hälfte des Kupfers und es bleiben nur 0,20 Schwefelkupfer und einige Spuren von Arsenik. Mit 2 p. C. schwarzem Fluss geschmolzen und 1 p. C. kohlensaurem Natron gab es 0,54 kupferhaltigen Bleies, dem man durch die Cupellation 0,0023 Silber entzog. Man kann es gleich mit 3 p. C. Blei cupelliren, aber man hat Verlust, weil man dann nur 0,0018 Silber

enthält. Der Verlust kommt daher, weil die Capelle stets am Rande einreisst.

Die Bleiglätten bestanden:

	No. 11.	No 12.	No. 14.	No. 18.	No. 39.
Kiesel und Schwefelblei	0,080	0,015	0,014	0,004	—
Kupferoxydul	0,030	0,045	0,041	0,028	0,035
Antimonoxyd	Spuren	Spuren	Spuren	—	—
Bleioxyd	0,890	0,940	0,945	0,968	0,965
	1,000.	1,000.	1,000.	1,000.	1,000.

No. 11. Diese Glätte war schmuziggelb mit Roth gemischt, hin und wieder braungrünlich gezeichnet. Der Versuch gab 0,85 Blei und eine Spur von Silber.

No. 12. Die Glätte war gelb.

No. 14. Diese gelbe Glätte gab 0,883 Blei.

No. 18. Diese gelbe Glätte gab 0,90 Blei und enthielt nur eine Spur von Silber.

No. 39. Diese erste rothe Glätte, die sich zu derselben Zeit wie die gelbe Glätte No. 12 erzeugte, wurde als Handelsglätte betrachtet.

Das Kupfer befand sich fast gänzlich als Kupferoxydul in der gelben Bleiglätte; selbst wenn man sie mit Essigsäure behandelte, löste sich nur eine sehr kleine Menge des Metalls auf, welches ohne Zweifel darin im Zustande des Oxyds enthalten war. Der Rückstand hatte eine gelbe Farbe, kann sich in der Siedehitze völlig in Essigsäure lösen und wahrscheinlich deshalb, weil es sich nach und nach in Oxyd umwandelt, indem es Sauerstoff der Luft aufnimmt. In diesen rothen Glätten befindet sich das Kupfer theils als Oxyd, theils als Oxydul. So enthält No. 39 z. B. 0,013 Oxyd und 0,022 Oxydul.

Herr Junker sorgte dafür, dass von Stunde zu Stunde Bleiproben aus dem Metallbad genommen wurden, während der ganzen Zeit der Cupellation.

Die Analyse dieser Proben des Bleies gaben uns Gelegenheit das mittlere Verhältniss der oxydirten und nicht oxydirten Stoffe, in den merkwürdigsten Epochen der Arbeit zu berechnen. Hier folgen mehrere Zusammensetzungen des Werkbleies.

	Werkblei				
	No. 27.	No. 29.	No. 31.	No. 33.	No. 37.
Kupfer	0,0220	0,0150	0,0140	0,0140	0,0045
Arsenik . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefel . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Silber	0,0032	0,0035	0,0045	0,0067	0,0357
	0,0252.	0,0185.	0,0185.	0,0207.	0,0402.

No. 27. Die zuerst unternommene Untersuchung geschah fast gegen Ende der Schlackenbildung und im Anfange der Glättebildung No. 11. Man fand darin eine ziemlich beträchtliche Spur von Arsenik.

No. 29. Die Untersuchung geschah 4 Stunden, bei *No. 31* 8 Stunden und bei *No. 33* 12 Stunden nach der ersteren.

No. 37. Die Untersuchung geschah 20 Stunden nach der ersteren und 3 Stunden vor dem Blicken des Silbers.

Jetzt kann man sich leicht Rechenschaft von allen den Erscheinungen geben, welche bei diesen metallurgischen Untersuchungen sich darboten. Bei der ersten Einwirkung der Hitze hauchten die Erze von St. Maria viele arsenikalische Dämpfe aus. Man weiss, dass, wenn man sie in verschlossenen Gefässen erhitzt, sich nach Verhältniss der Hitzgrade Schwefelarsenik in grosser Menge entwickelt. Im Gefolge der Dampfbildung bläht es sich auf, indem es schmilzt, denn die Masse, indem sie sich erweicht und schmilzt, wird zugleich geröstet, und die Folge dieses Röstens sind die Metalloxyde, die sich mit der Kieselerde zu Schlacken verbinden, und arsenige und schweflige Säure, welche durch den Rauchfang entweichen. Jedes der in der Mischung enthaltenen Metalle, erzeugt Oxyd im Verhältniss seiner Menge; die leichter oxydirbaren mehr als die andern. Eisen, Zink und Spiessglanz finden sich fast nur allein in den Schlacken, in den Glätten nur als Spuren.

Röstet man die verschiedenen Schwefelverbindungen, welche Schwefelblei enthalten, so bemerkt man im Allgemeinen die Bildung einer grossen Menge schwefelsauren Bleioxyds. Uebrigens findet man in den kieselhaltigen Schlacken auch keine Spur dieses Salzes, wenn es nicht in den ersten Schlacken ist und diess wahrscheinlich, weil sie nicht vollkommen geschmolzen und gleichmässig sind. Diese Abwesenheit des schwefelsauren Bleioxyds ist in der Gegenwart der Kieselerde begründet, welche die Bildung desselben verhindert, oder welche es

in der Rothglühhitze mit Bildung von schwefliger Säure zersetzt. Auch sieht man, dass das schwefelsaure Bleioxyd sich nur dann erst zu zeigen beginnt, wenn die Kieselerde bald gänzlich ausgeschieden ist, und die erste Glätte, die bleihaltige Schlacke genannt wird, enthält eine grosse Menge desselben. Diese Fähigkeit der Kieselerde, die Bildung der Schwefelsäure zu verhindern und die Entweichung einer grossen Menge von Schwefel beim Rösten als schweflige Säure zu befördern, wurde schon oft beobachtet, aber wir haben hier ein sehr merkwürdiges Beispiel davon. Wir hatten in den 1,045 Kilogr. des Erzes 230 Kilogr. Schwefel, und wenn man berechnet, was von demselben in den Schlacken als Schwefelsäure enthalten war, so findet man nur 19 Kilogr.

Bei der Behandlung des Graukupfererzes verflüchtigte sich eine ziemliche Menge Schwefelarsenik bei dem einfachen Erhitzen, aber in Betracht zu der ganzen Menge, war dieses nur gering. Die quarzhaltige Gangart, welche im Schlich von St. Marie zurückblieb, und welchen man zu Poullaouen behandelte, weit entfernt dem Erfolge der Arbeit hinderlich zu sein, zeigte sich im Gegentheil sehr nützlich, und wenn man diese Behandlungsweise des Erzes annehmen wollte, so würde man wahrscheinlich vortheilhafter noch arbeiten, wenn man das Schlämmen der Erze weniger weit triebe. Vielleicht auch, damit man stets Quarz im Metallbade hätte während der ganzen Dauer der Verschlackung, wäre es besser, wenn man den Schlich in gewissen Mengen und Zwischenräumen eintrüge.

Wir haben gesehen, dass die kieselhaltigen Schlacken, die sich in der ersten Zeit bilden, mehr oder weniger mit kleinen Häufchen von bleihaltigem Rohkupfer gemischt sind. Dieses Rohkupfer wird nur allein durch die Einwirkung des Werkbleies auf das Erz ausgeschieden, in dem Augenblicke nämlich, wo man es in das stark erhitzte Metallbad bringt. Bei dieser Einwirkung, wenn das Blei im grossen Ueberschusse vorhanden ist, werden die elektro-negativen Schwefelmetalle, nämlich Schwefelspiessglanz und Schwefelarsenik, welche sich nicht verflüchtigen oder durch das Rösten zerstört werden, vollkommen zersetzt und zwar so, dass Schwefelblei, Arsenikblei und Antimonblei gebildet werden, der Schwefel, wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Schwefelkupfer, verbindet sich mit diesem

um Rohkupfer zu bilden, so lange als die Arsenik- und Antimonverbindungen sich auflösen, oder sich in demselben versenken. Es leuchtet ein, dass ein Zeitraum der Schlackenbildung eintreten muss, wo es eine grosse Menge von Arsenik einschliesst, weil die letztern Schlacken No. 6. davon 0,10 enthielten und weil man noch eine bemerkenswerthe Spur davon im Blei No. 27 im Momente der beginnenden Glättebildung findet. Unglücklicherweise hat man diese Thatsache nicht auf directem Wege bestätigen können, weil man unterlassen hatte, beim Beginnen und während der Dauer der Schlackenbildung Proben zur Untersuchung heraus zu nehmen.

Um nun diess wieder gut zu machen, und um alle Zweifel über diesen Gegenstand zu heben, habe ich folgenden kleinen Versuch gemacht:

10 Gr. Schlich, gut getrocknet, wurden mit 25 Gr. Jagdschroot einer starken Weissglühhitze in einem bedeckten Tiegel ausgesetzt. Nach dem Erkalten nahm man die Masse heraus, zerstiess sie und schmolz sie auf dieselbe Weise, bis die Einwirkung der verschiedenen Bestandtheile auf einander, vollständig zu Stande kam. Der Metallkuchen wurde vom Tiegel losgemacht, und war mit einer kleinen Menge brauner, verglaster Schlacken bedeckt, welche man vollkommen abnehmen konnte, 29 Gr. wogen, sie bestanden aus blättrigem, zerbrechlichem Rohkupfer, ähnlich dem Bleiglanze, welches 11,5 Gr. wog, und aus sprödem, etwas blasigem, auf dem Bruche körnigem, schwarzgrauem Bleie, welches 17,5 Gr. wog, bestand. Ich analysirte jedes dieser Producte.

Das Rohkupfer gab:

Schwefelkupfer . .	2,75
Schwefelblei . .	7,75
Eisenoxyd und Zinkoxyd	0,25
Kiesel und Thonerde .	0,75
	11,50.

Die Kieselerde, Thonerde und die Oxyde kamen mit den Schlacken gemischt vor, indessen enthielten letztere weder Arsenik noch Spiessglanz.

Das Blei gab:

Arsenik . .	0,55	Gr.
Spiessglanz .	0,25	–
Kupfer . .	0,48	–
	1,28	–

Ausserdem noch ein wenig Schwefel, dessen Menge indessen sich nicht über 0,10 Gr. erhob. Diese Resultate zeigten, dass die Voraussetzungen gegründet waren. Beim Kupfer konnte man nicht wissen, in welcher Verbindung sich das Blei befand, wahrscheinlich grösstentheils als Schwefelblei und einfach vertheilt.

Bei einer andern ähnlichen Untersuchung unternahm man die Cupellation des Bleies und des Rohkupfers besonders, und man fand, dass dieses nur ein wenig mehr als den dritten Theil des Silbers, als das Erz enthielt, und dass die beiden andern Drittel im Blei enthalten waren.

Wenn nun die an Kieselerde ärmeren Schlacken durch dieselbe flüssiger gemacht wurden, so sonderte sich das Rohkupfer leichter und sammelte sich auf dem Metallbade, wo es dann durch die Röstung in schwefelhaltige Schlacke umgewandelt wurde.

Nach dem Gehalte des Werkbleies und der bei der Arbeit angewandten Erze an Silber, und nach den verschiedenen Untersuchungen kann man auf eine ziemlich annähernde Weise das Verhältniss des Bleies berechnen, welches im Metallbade in den verschiedenen Zeiten zurückblieb. Die auf die Capelle gelegten Bleiblöcke wogen zusammen 10867 Kilogr., enthielten ungefähr 0,0012 Silber. Nach Entfernung des Abzugs aus den ersten Glätten enthielt das Blei im Bade 0,00135 Feinsilber; folglich waren noch ungefähr rückständig 9500 Kilogr. Blei. Als man die 1045 Kilogr. Erz in den Ofen eintrug, so hatte man in diesem Zeitraume 10545 Kilogr., welche 19,728 Kilogr. Silber enthielten. Gegen Ende der Schlackenbildung war das Blei No. 27 = 0,0032 Feinsilber; sein Gewicht betrug demnach beinahe 6,165 Kilogr. Zu derselben Zeit enthielt es 0,022 Kupfer, im Ganzen also 136,6 Kilogr., d. h. 0,13 des Gewichts des Erzes, woraus folgt, dass ungefähr die Hälfte desselben während der Verschlackung oxydirt worden war.

Das Blei No. 29, welches 4 Stunden nach dem Versuche No. 27 im Feuer blieb, enthielt 0,035 Silber, und war auf 5,600

Kilogr. reducirt. Das Blei No. 31 hatte einen Gehalt von 0,0045 und war auf 4,370 Kilogr. zurückgebracht. Der Reichthum des Bleies No. 33, welches 12 Stunden nach der Probe No. 27 noch behandelt wurde, betrug 0,0067, es war bis auf 3,000 Kilogr. vermindert. Das Blei endlich, was 20 Stunden nach No. 27 geprüft wurde, wog nicht mehr wie 540 Kilogr. und enthielt 0,0357 Silber, es hielt noch 0,0045 Kupfer oder 2,43 Kilogr. zurück. In 20 Stunden waren 5,625 Kilogr. oder ungefähr 280 Kilogr. Blei in der Stunde cupellirt worden. Die Menge des Kupfers verminderte sich allmählig, und auch die Glätte riss allmählig etwas mit fort. Endlich hatte die Verschlackung von 1045 Kilogr. Erz 3,300 Kilogr. Blei oder 3 Theile und $\frac{1}{3}$ der gesammten Bleimasse erfordert. Es ist schon früher gesagt, dass während der Verschlackung die Masse der Capelle von dem Oxyde etwas einsauge und dass sich Blei verflüchtige, weil man gezwungen ist, die Hitze zu verstärken, um die Schlakken flüssig zu erhalten, und weil der entweichende Arsenik und Schwefel eine grosse Menge Blei als Verbindung mit fortreissen.

Die kieselhaltigen Schlacken, durch die beschriebene Arbeit erhalten, hat man eben so wenig für sich wieder geschmolzen, wie die schwefelhaltigen. Die einen wie die andern wurden im Schmiedeofen mit kupferhaltigen Rückständen der Schmelzhütte behandelt; die Gesammtmenge der Glätten wurde mit Kohle gemengt, und in einem Reverberirofen erhitzt. Man liess die 5685 Kilogr. kupferhaltiger Glätte 24 Stunden erhitzen, und erhielt 4295 Kilogr. Blei und 990 Kilogr. Schlacke oder 0,75 Blei und 0,174 Schlacke, der Verbrauch an Brennmaterial war $3\frac{1}{2}$ Klafter Holz. In demselben Zeitraume wurden 9,400 gewöhnlicher Glätte reducirt, sie gaben 8,000 Kilogr. Blei und 820 Kilogr. Schlacken, und der Verbrauch an Holz betrug 4 Klafter.

Das Blei, welches im Anfange der Operation abfloss, war sehr rein, aber allmählig kupferhaltig und die zweite Hälfte enthielt wenigstens $\frac{1}{100}$ desselben. Die Schlacken sind graulich schwarz und bestehen nach 2 Analysen aus:

	No. 48.	No. 51.
Kieselerde . .	0,090	0,090
Eisenoxydul . .	0,045	0,080
Zinkoxyd . .	0,025	0,035
Kupferoxyd . .	0,045	0,055
Antimonoxyd .	Spuren	Spuren
Bleioxyd . .	0,715	0,635
Kalk . . .	0,040	0,060
Magnesia . .	0,010	0,010
Arsenik . .	Spuren	Spuren
Schwefel . .		0,015
Kohle . . .	0,030	0,020
	1,000.	1,000.

Die letzten Schlacken wurden mit 2 Theilen schwarzem Flusse und ½ Theil Borax geschmolzen, und gaben 0,565 kupferhaltiges Blei und bei der Cupellation eine Spur von Silber. Die 9,900 Kilogr. Schlacke enthalten nach diesen Analysen ungefähr 50 Kilogr. Kupfer.

III.

Ueber den Einfluss des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahls,

von

Stengel, zu Lohe bei Siegen.

(Aus Karsten's Archiv. Bd. IX. S. 465.)

Es ist eine alte Erfahrung, dass die manganhaltigen Eisensteine (Spath- und Brauneisensteine) einen um so härteren Rohstahl durch den Frischprocess geben, je manganreicher sie sind. Denn das Mangan, welches im Zustande des Oxyduls in den Eisensteinen sich befindet, wird beim Rösten stärker oxydirt, steigert im Hohofen bei der Reduction des Eisensteins die Hitze, veranlasst sowohl dadurch als durch die Hitze, welche das Gebläse an und für sich bewirkt, eine theilweise Reduction von Mangan, so dass bis zu 4 p. C. davon in das Roheisen übergehen. Ein solches manganhaltiges Roheisen giebt hierauf beim Frischen eine dünne Schlacke durch die Oxydirung des Mangans. Der Wind findet Gelegenheit, die in sol-

cher befindlichen geschmolzenen Roheisentheilchen auf der sich bildenden Luppe (Schrei) zu verbreiten, und zugleich wird das Frischen des Roheisens bis selbst zum geschmeidigen Eisen erschwert, und zwar nach der aus der Erfahrung entnommenen Meinung dadurch, dass die Kohle durch Vermittelung des Mangans im Hohofen an das Eisen fester gebunden werde, so dass, wenn selbst das Mangan als Oxyd in die Frischschlacke übergegangen ist, noch der Rest von Kohle am Roheisen fester hält, als an solchem Roheisen, welches von nicht manganhaltigen Eisensteinen herrührt. Denn letzteres ist bekanntlich viel schneller dem Frischen beim Stahlprocess ausgesetzt, und man erhält stets dabei einen weichen, mit vielen Eisentheilen gemengten Stahl. So zeigt auch eine vieljährige Erfahrung, dass ein aus Eisensteinen von geringem Mangangehalte erblasenes Roheisen, das man unter dem Namen *Nebeneisen* beim Siegenschen Stahlprocess als erste Heisse gebraucht, selbst wenn es einen grauen Bruch hat, viel leichter im Frischheerde sich zu Stahl entkohlt, als ein selbst beim rohen Hohofengange aus manganreichen Eisensteinen erblasenes, auf dem Bruche sich feinstrahlig zeigendes Roheisen.

Nach vieljähriger Erfahrung hat man daher stets sein Hauptaugenmerk auf einen bedeutenden Mangangehalt in den Eisensteinen zu richten, mag derselbe nun als Oxydul unsichtbar wie in Spatheisensteinen, oder sichtbar wie in den Brauneisensteinen (den Braunerzen) darin enthalten sein, wenn man beabsichtigte, einen besonders harten und in der Regel auch zähen Rohstahl zu erzeugen. Wenn nun aber diese Härte und das aschgraue Korn auf dem Bruche nach dem Löschen im Wasser auffallend hervorstechend sich beim Rohstahl aus manganreichen Eisensteinen zeigen, so bleibt doch sehr oft ein Unterschied in der Zähigkeit, so dass, wenn Roheisenarten von gleichem Mangangehalt einen gleich harten Stahl geben, dennoch solcher Stahl mehr oder minder zähe ausfällt und oft in solchen Nuancen, dass dieser Unterschied in der Zähigkeit sich erst in breiten dünnen Lamellen, namentlich bei der Sensenfabrication, zu erkennen giebt.

Die vielen Operationen, welche der Stahl bis zur fertigen Sense zu erleiden hat, sind der beste Bürge für die Zähigkeit bei *grosser Härte*, und ein Edelstahl an und für sich, welcher

sie alle aushält, so dass nach Vollendung der Sensen solche einen zarten sanften Schnitt erhalten, kann als vollkommen angesehen werden.

Gewöhnlich nimmt man in Steyermark für den Schnitt der Sensen den Scharsachstahl, d. h. reinen eisenfreien raffinirten Edelstahl, und für den Rücken sogenanntes Mittelzeug, einen schon mit Eisentheilen etwas gemengten Stahl. In der Grafschaft Mark oder auch zu Remscheid (Provinz Westphalen) wird dagegen die Sense aus Edelstahl und Mittelkür, einer minder harten, mehr entkohlten Stahlsorte bereitet, wozu noch zwei Schienen (Rippen) von Schmiedeeisen in die Garbe kommen, aus welcher die Stäbe für die Sensen geschmiedet werden. Die Operationen sind nun kurz folgende. Aus den Stäben werden zuerst Lamellen geschmiedet von der Länge der Sensen und etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Breite. Diese Lamellen werden in einem zweiten Feuer, dem Breitenfeuer, in die Sensenform gebracht und ihnen dabei der Vorstoss des Rückens gegeben. Dann kommt die formirte Sense nochmals in ein Feuer, woselbst sie gelbroth gewärmt wird; alsdann wird sie in heissem Unschlitt gehärtet, aus demselben herausgenommen, mit einer Kirschbaumrinde vom Unschlitt befreiet, in Kohlenlösche getaucht, dann einige Secunden in die Feuerflamme gehalten, hierauf in kaltes Wasser eingehauen und sofort wieder herausgezogen, welches man das *Abklatschen* nennt. Nunmehr wird sie durch Schaben mittelst eines Instruments, dem sogenannten Schabstahl, von allem noch ansitzenden Unschlitt und Lösche gereinigt. Hierauf lässt man die Sense blau anlaufen, entweder über einem Kohlenfeuer wie in Steyermark, oder durch Bestreuung mit heissem Sande, wie in der Grafschaft Mark.

Hiernächst kommt sie unter den Klöpperhammer, einen äusserst schnell gehenden Kleinhammer, damit die Biegungen, welche sie vom Härten erhalten hat, wieder herausgebracht werden. Nach dieser Operation kommt sie auf den Schnitt, nämlich es wird an der Sense durch Hämmern mit dem Handhammer der Schnitt geschlagen. Endlich wird sie auf dem grossen Schleifstein geschliffen.

Die gefährlichsten dieser Operationen für die Sense sind:

1) Das Härten im Unschlitt,
2) Das Abklatschen,
3) Das Anlaufen mittelst Sand,

4) Die Arbeit unter dem Klöpperhammer.

Bei dem Anwärmen zum Härten kommt es sehr auf den für jede Stahlart gehörigen Temperaturgrad an, und diess wird im gewöhnlichen Fabricationsverfahren von den Meistern oft nicht gehörig gewahrt, so dass viele Sensen zu hell erhitzt sind, wenn sie in das Unschlitt kommen und darin Risse erhalten und Ausschuss werden.

Das Abklatschen halten ebenfalls viele Stahlarten nicht aus, weil sie noch zu heiss für diese Temperaturdifferenzen sind.

Auch beim Anlaufenlassen springen manche Sensen.

Aber die Hauptprobe, die sie zu bestehen haben, ist das Klöppern, wenn sie auch bis dahin ganz unversehrt geblieben sind.

Von allen Stahlsorten bewährt sich bei diesen Operationen sehr auffallend diejenige, deren Stoff vom berühmten Erzgebirge bei dem Städtchen Eisenerz in Steyermark genommen ist, und dieser Stahl hat wohl vor jedem andern bis jetzt bekannten den Vorzug.

Wegen der harten Probe, welche der Stahl bei den verschiedenen Operationen zu bestehen hat, denen er bis zur Darstellung einer fertigen Sense unterliegen muss, unternahm man, zur Vergleichung vieler inländischer (Siegener) Stahlsorten, mit den bessern Sorten des Steyerischen Rohstahls, vorzüglich um zu prüfen, bis zu welchem Grade sie bei grosser Härte mehr oder weniger Zähigkeit besitzen, Sensen blos aus den reinsten besten Stahlstücken, nämlich nur allein aus Edelstahl, zu verfertigen, ohne Mittelkür oder gar Eisen dazu mit in Anwendung zu bringen. Man hoffte dadurch auch bei den inländischen Stahlsorten zu einem günstigen Resultat zu gelangen, indem der von jeder Beimengung des Eisens befreite Stahl, selbst in dünnen breiten Lamellen, in einer Gestalt wie die Sensen sie erhalten müssen, die Fähigkeit erlangen zu können schien, die plötzliche Abkühlung und hierauf, im kalten Zustande, die vielen Klöpperhammerschläge, welche nach einander alle Stellen in der Sense treffen, auszuhalten und ein ganz fehlerfreies Product, eben so wie der gute *Steyersche* Stahl, zu liefern.

Es wurden für diese Versuche daher Stahlarten von verschiedenen Gegenden in Steyermark, so wie auch viele Stahlsorten des Inlandes raffinirt, und sodann zu Sensen verarbeitet.

Man merkte sich dabei alle Erscheinungen, und verwendete zuerst die Aufmerksamkeit auf das Plätten, indem sich bei dieser Operation die Güte des Stahls, durch den Zustand, in welchem sich die Kante der Rippen nach dem Härten befand, zuerst zu erkennen geben musste. Guter Stahl durfte nämlich auf den scharfen Kanten keine Spur von feinen Rissen oder Hartborsten zeigen, selbst wenn das Auge durch Anwendung einer Lupe geschärft ward, und es musste diese scharfe Kante zugleich eine silberweisse Farbe erhalten. Die Rohstahlsorten aus Steyermark zeigten sich auf den geplätteten Schienen (Rippen), nachdem sie in *Gelbhitze* in das Wasser gekommen waren, vorzugsweise silberweiss, oder diese Rippen *schälten* sich, in der Sprache der Raffinirmeister zu reden, ganz besonders vom Glühespan, auch waren die schmalen Seiten der Rippen bei dem Eisenerzer oder Vordernberger besten Stahl glatt und silberweiss, bei anderen Steyerschen Rohstahlarten waren dagegen diese schmalen, etwa 1 bis 2 Linien breiten Seiten zwar glatt aber schwarzblau, bei den meisten nicht Steyerschen Rohstahlarten zeigten sich dagegen diese Seiten nicht nur nicht silberweiss, sondern schwarz und rauh, so dass man oft durch eine Lupe, und auch bisweilen mit blossem Auge höchst feine Risschen erkannte, in welchen Glühspantheilchen eingeklemmt waren.

Diese Erscheinungen waren schon früher einem bedeutenden Stahlfabricanten, dem Herrn Eduard Elbers in Hagen, nicht entgangen, und bestätigten sich bei diesen absichtlich dazu angestellten Versuchen auf das vollkommenste. Sie stellten sich immer in gleicher Art ein, der inländische Rohstahl mochte *nach einer inländischen oder nach der Steyerschen Methode*, aus ein und derselben Rohstahleisenart gefrischt sein, so dass also der Stahlfrischmethode die Ursache des ungünstigen Verhaltens vieler inländischer Rohstahlsorten nicht zugeschrieben werden konnte. Von dem aus Steyermark zu Proben bezogenen Roheisen (Flossen), welches nach der im Siegenschen und in der Grafschaft Mark gebräuchlichen, und von der Steyerschen ganz abweichenden Methode gefrischt wurde, erhielt man dagegen einen Rohstahl, der sich ganz wie solcher verhielt, welcher von demselben Orte, woher die Flossen gekommen waren, angekauft worden war. Dadurch erhielt man den Ge-

genbeweis, dass die Stahlfrischmethode nicht die Ursache des günstigen Verhaltens der besten Eisenerzer und Vordernberger Stahlsorten sein könne. So sehr man durch diese Erfahrungen zu der Annahme berechtigt wurde, dass die glatten geschälten Seiten der Rippen von einer grössern Reinheit des Stoffes abhängen müssten, so konnte man doch noch die Meinung, dass vielleicht blos ein verschiedenartiges Gefüge des Korns im Rohstahl, die Veranlassung zu diesen abweichenden Erscheinungen wäre, nicht ganz aufgeben. Um sich noch besser zu überzeugen, unternahm man auch, die durch das vorgenommene Raffiniren der respectiven Rippen erhaltenen vierkantigen Stahlstäbe zu plätten. Diese Stäbe zeigten durchgehends ein *höchst gleichartiges* aschgraues feines Korn, so dass es unmöglich war, einen Unterschied zwischen den verschiedenen Stahlsorten, theils Steyerschen theils inländischen, aufzufinden. Alle diese Stahlarten waren völlig ganz und sämmtlich frei von allen Eisentheilen. Hätte nun das Glatte oder Rauhe der Rippen, aus welchen der Stahl dargestellt worden war, seinen Grund in dem verschiedenartigen Korn des primitiven Rohstahls gehabt, so hätten wegen des völlig gleichen Korns der raffinirten Stäbe, die aus ihnen wieder angefertigten Rippen auf ihren schmalen Seiten sämmtlich glatt ausfallen müssen. Diess war aber keineswegs der Fall, sondern diejenigen Stäbe, deren frühere Rippen rauh oder glatt waren, gaben wieder Rippen, die sich völlig eben so verhielten wie vorher, man mochte die vierkantigen Stäbe auf welchen Seiten man wollte zum Plätten unter die Hammerbahn geben.

Dadurch war man nun zu der Annahme völlig berechtigt, dass die erwähnten Erscheinungen Resultate der inneren Mischung der Stahlsorten sein müssten. Auch die verbreitete Meinung, als ob die Hitze der Steinkohlen das Rauhe der Rippen veranlasse, war völlig widerlegt worden. Denn alle diese Operationen wurden unter gleichen Verhältnissen bei Steinkohlenfeuer vorgenommen. Der Vordernberger Stahl zeigte sich vorzugsweise auf seinen schmalen Seitenflächen geschält und völlig glatt. Welcher Bestandtheil konnte nun das Rauhe und Schwarze auf den schmalen Seiten der Rippen vieler inländischer Stahlsorten hervorbringen? Ich hatte die gebrauchten Rohstahle wiederholt auf Kohle, auf Silicium, auf Mangan vor-

her untersucht, und so geringe Differenzen zwischen ihnen gefunden, dass es mir unmöglich war, einen Schluss zu ziehen, dass irgend einer dieser Bestandtheile den Unterschied in den erwähnten Erscheinungen veranlassen könne. Dagegen kam ich durch folgende Beobachtungen auf die Vermuthung, dass der Gehalt an Schwefel die Ursache des ungünstigen Verhaltens der inländischen Stahlarten sein könne. Als ich im Jahr 1833 Steyermark bereiste, war es mir unmöglich, weder zu Vordernberg noch Eisenerz, woselbst, wie schon erwähnt wurde, der Eisenstein vom Erzberge verschmolzen wird, vor den Hohöfen, zu der Zeit, wenn Wasser auf die noch flüssige Hohofen-Schlacke gegossen wurde, einen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas zu bemerken, während ich auf anderen Hütten in jenem Lande, namentlich zu Turrach, ihn eben so bedeutend als bei den mehrsten Hohöfen im Siegenerlande warnahm. Diess veranlasste mich zu der Vermuthung, dass, wenn die Schlacke von Schwefel frei sei, auch in dem Vordernberger oder Eisenerzer Rohstahl kein Schwefel enthalten sein werde, und dass diesem Umstande das gute Verhalten des Stahls zuzuschreiben sei. Zurückgekehrt in die Heimath, gab ich mir Mühe, im Bergamtsbezirk Siegen einen Eisenstein aufzufinden, welcher dem Vordernberger Braunerz am ähnlichsten sei, und es glückte mir, auf einigen Gruben solchen Eisenstein, wenigstens dem äussern Ansehen nach, wirklich aufzufinden. Es wurde deshalb davon mehrere Tage hinter einander solcher Eisenstein im Hohofen geschmolzen, wobei ebenfalls kein Schwefelwasserstoffgeruch beim Begiessen der aus dem Ofen ablaufenden Schlacke bemerkbar wurde. Schon glaubte ich, dass nunmehr die Rippen des davon erzeugten Rohstahls sich glatt und geschält zeigen würden, aber sehr wurde ich dabei getäuscht. Denn sie waren vielmehr sehr rauh und schwarz.

Die Vermuthung, dass der Schwefelgehalt des Stahls die Ursache sei, weshalb derselbe beim Plätten auf der scharfen Kante unrein ausfällt, war durch diesen Versuch folglich nicht allein nicht bestätigt, sondern sie schien dadurch sogar widerlegt worden zu sein. Unmöglich glaubte ich die Erscheinungen der rauhen schmalen Seitenflächen mancher Stahlsorten anders als durch eine Neigung zum Rothbruch erklären zu können. Denn als auch mehrere Eisenstäbe aus dem Siegenschen

und dem Dillenburgischen, so wie aus der Eifel in Rippen geplättet wurden, waren diejenigen Eisensorten, welche bei der Blechfabrication das dünnste Blech geben und überhaupt zur Anfertigung zu Blechen am besten geeignet sind, auf den schmalen Seitenflächen der Rippen ebenfalls glatt, und schälten sich auch in der Gelbhitze beim Eintauchen in kaltes Wasser mit silberweisser Farbe. Die minder guten Eisensorten für die Fabrication von Blechen, wenn sie sich auch zu andern Gegenständen der Fabrication, z. B. zu Fassreifen, bei denen es auf grosse Festigkeit ankommt, ganz vorzüglich eignen, fielen dagegen beim Ablöschen sehr rauh und schwarz aus. Dennoch sind diese Eisensorten noch sehr weit von demjenigen Zustande entfernt, in welchem man sie rothbrüchig nennen könnte. Nur in den Blechen, wo sie sich minder dehnbar zeigen, nämlich bei ganz dünnen Lamellen, giebt sich erst dieses Verhalten schwarz und rauh zu bleiben, wenn auch oft nur in einem schwachen Grade, zu erkennen. Bei der Verarbeitung zu Sensen zeigten sich jene Erscheinungen ganz in derselben Art.

Der aus den Rippen erhaltene Raffinirstahl der verschiedenartigen angewandten Rohstahle liess sich sämmtlich recht gut in die Sensenform ausrecken, so gross auch die Verschiedenheiten im äusseren Ansehen bei den Rippen einer jeden Stahlsorte waren, welche sie auf den schmalen Seitenflächen zeigten.

Es wurden daher von jeder Stahlart mehrere Sensen gefertigt. Als diese aber sortenweise in ununterbrochener Reihenfolge gewärmt und im Unschlitt gehärtet wurden, kamen nach dem Herausnehmen bei einigen Sprünge und Hartrisse zum Vorschein, mit alleiniger Ausnahme der aus dem Vordernberger Rohstahl bereiteten Sensen, welche von allen Borsten und kleinen Rissen ganz frei blieben. Wollte man auch annehmen, dass der Arbeiter den für jede Stahlart passenden Wärmegrad nicht sorgfältig beobachtet habe, so war es doch unverkennbar, dass die Sensen vom Vordernberger oder Eisenerzer Rohstahl sich sehr wenig, fast gar nicht empfindlich bei etwas stärkerem oder geringerem Wärmegrade zeigten. Sensen von anderen Steyer'schen Stoffen verhielten sich keinesweges besser und vorzüglicher als die Sensen, welche aus inländischem Stahle

bereitet waren. Bei der auf das Härten in Unschlitt folgenden Arbeit, nämlich bei dem sogenannten Abklatschen, sprangen abermals Sensen von den verschiedensten Stahlsorten, auch noch einige bei dem Anlaufenlassen, aber unter dem Klöpperhammer zeigte sich der grösste Ausfall, so dass, nach Beendigung aller Operationen, nur die sämmtlichen aus dem ausgesuchten Vordernberger Stahl bereiteten Sensen völlig tadellos zum Schleifen gegeben werden konnten. Von allen anderen Stahlsorten, unter denen die mehrsten für Münzstahl und Instrumente, als Meisseln zum Feilenhauen, Hobeln u. s. w., bei denen es auf Härte oder scharfen Schnitt sehr ankommt, sich als ganz vorzüglich bewährt gezeigt hatten, wurden bald mehr bald weniger von den daraus angefertigten Sensen, welche bald hier bald dort eine fehlerhafte Stelle bekommen hatten, als eine nicht ganz tadelfreie Waare bis zum Schleifen abgegeben, so dass bei allen Sorten sich Ausschüsse ergeben hatten. Es ist hierbei jedoch nicht unerwähnt zu lassen, dass, wenn man die verschiedenen Edelstahle, welche man rein für sich in Gebrauch nahm, mit Mittelkür und Eisenschienen versetzt hätte, wie es bei der Fabrication der Sensen jederzeit zu geschehen pflegt, solche mangelhafte Exemplare sich nicht, oder wenigstens in weit geringerem Verhältniss würden gezeigt haben. Man wendete aber, wie schon erwähnt, ausgesuchten Stahl oder reinen Edelstahl bei allen Stahlsorten absichtlich deshalb an, um die Eigenschaften der verschiedenen Stahlsorten, wenn sie in ihrer grössten Reinheit und Vollkommenheit verarbeitet werden, kennen zu lernen und mit einander vergleichen zu können. Eine etwas spröde Beschaffenheit zeigte sich bei den meisten der in Arbeit genommenen Rohstahlarten in Vergleichung mit dem Vordernberger Stahl, welcher immer als Maassstab zur Vergleichung diente und namentlich bei solchen, bei denen die schmalen Seitenflächen der Rippen nach dem Härten rauh und schwarz geworden waren. Diese Sprödigkeit zeigt sich auch nach dem Frischen des Roheisens (der Flossen), wenn die Luppenstücke (Schreistücke) geschweisst werden. Stets erfordert es mehrere Hitzen und öfter wiederholtes Einstecken in die Lacht, ehe ein solches Stück vollkommen zu einer parallelepidischen Gestalt geschweisst und hierauf zur Stahlstange ausgereckt werden kann. Besonders auffallend war dagegen die Erscheinung, als

man Steyersche Flossen nach der im Siegenschen und in der Grafschaft Mark üblichen Methode frischte. Das ganze Verhalten war bei dem Verarbeiten dieser Stücke eben so wenig mühevoll, wie ich es in Steyermark zu St. Gallen nach der Steyerschen Methode gesehen habe. Der Unterschied bestand blos in quantitativen Abweichungen, nämlich darin, dass nach der Märkischen Methode bei grösserem Abgange, aber weit geringerem Kohlenverbrauche, mehr Edelstahl als nach der Steyerschen erhalten wird; auch hatten die Stahlstäbe nach dem Härten durchaus die schönen silberfarbigen Stellen und Streifen, wie ich sie zu St. Gallen sah, so dass ich nicht im Stande war, Unterschiede beim Rohstahl, welcher nach der Steyerschen und nach der Märkischen Stahlfrischmethode dargestellt worden war, in qualitativer Hinsicht zu erkennen, denn auch das seifenartige Anfühlen zeigte sich bei dem nach Märkischer Art gefrischten Stahl ganz auf dieselbe Weise als bei dem Stahl, der aus denselben Flossen nach der Steyerschen Frischmethode bereitet worden war.

Von meiner früher gehegten Ansicht, dass der Schwefel die Ursache des verschiedenartigen Verhaltens des Stahls hinsichtlich seiner spröden und minder schweissbaren Beschaffenheit, in Vergleichung mit dem Vordernberger Stahl sein müsse, würde ich ungerne abgewichen sein, wenn nicht der Umstand dass gerade bei derjenigen der inländischen Stahlsorten, welche aus Flossen erzeugt war, bei deren Bildung im Hohofen sich kein Schwefelwasserstoffgas beim Begiessen der im Fluss befindlichen Schlacken mit Wasser bemerken liess, sich die schmalen Seitenflächen der Rippen recht rauh und schwarz gezeigt hatten, es mir unmöglich gemacht hätte, den Schwefelgehalt des Stahls ferner noch als die wahre Ursache seiner Neigung zum Rothbruch anzuerkennen. Welche Beimischung konnte aber wohl die Ursache von dem Rauhwerden, — dieser Hindeutung zu der rothbrüchigen Eigenschaft des Stahls, — zugeschrieben werden? Es war kein anderer Körper, auf den der Verdacht fallen konnte, weiter gefunden, als das Kupfer, welches sich aus den in den Eisenerzen eingesprengten Kiesen reducirt und mit dem Roheisen verbunden haben könnte. Viele von den zu den Versuchen angewendeten Stahlsorten, namentlich diejenige, deren Rippen sich rauh zeigten, rührten von

der Verfrischung solcher Rohstahleisenarten her, welche aus Eisensteinen erblasen waren, die mehr oder weniger Kupferkiestheilchen enthielten. Der dem Steyerschen Braunerz ähnliche Eisenstein, dessen oben gedacht worden ist, enthielt etwas Kupfergrün. Es war daher näher zu untersuchen, ob sich das Kupfer im Hohofen reducire und mit dem Roheisen vereinige und ob es sich beim Verfrischen der Flossen nicht wieder abscheide, sondern mit dem Rohstahl verbunden bleibe. So viel mir bekannt, ist bisher auf den Kupfergehalt des Roheisens und auf die daraus entspringenden Folgen für die Beschaffenheit des Productes von den Metallurgen noch nicht Rücksicht genommen worden.

Ich unternahm es daher, verschiedene Rohstahlarten theils aus inländischen, theils aus Steyerschen Stoffen, so wie auch verschiedene Eisensorten, auf einen Gehalt an Kupfer zu untersuchen, löste zu dem Ende eine inländische Stahlsorte, welche einen sehr gesuchten beliebten Stahl giebt, in Königswasser auf, schied durch das Filtrum Kohle und Kieselerde ab und liess durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gehen. Es sonderte sich, wie zu erwarten war, eine grosse Menge fein zertheilter Schwefel ab, der mit braun gefärbten Theilen verunreinigt war, so dass sich daraus auf die Gegenwart von Kupfer schliessen liess. Um daher von dem vielen Schwefel weniger belästigt zu werden und die Zersezzung des entstandenen Schwefelkupfers zu verhindern, löste ich 5 Grammen von demselben Rohstahl in chemisch reiner Salzsäure auf, filtrirte unmittelbar nach der Auflösung und nahm sogleich darauf die Fällung mit Schwefelwasserstoffgas vor, um dem Eisen in der Flüssigkeit keine Gelegenheit zu geben, sich an der Luft zu oxydiren. Bei diesem Verfahren erhielt ich einen über Erwartung starken Niederschlag von braunem Schwefelkupfer. Dasselbe wurde von der Flüssigkeit durch Filtriren gesondert, ausgesüsst, durch Salpetersäure zersetzt, der Schwefel von der grünen Flüssigkeit abgeschieden und solche hierauf siedend durch Aetzkali gefällt. Das erhaltene braune Kupferoxyd auf Kupfer berechnet gab den Kupfergehalt des Rohstahls zu meiner grossen Verwunderung zu 0,27 Procent an. Das hier erhaltene Resultat, dass nämlich eine sehr gute, zu Münzstahl und Instrumenten sich vorzüglich eignende Stahl-

sorte gegen 8 2/3 Loth Kupfer in 100 Pfunden enthielt, überraschte mich ausserordentlich. Die Stahlsorte, welche aus Eisenstein erzeugt war, der dem Eisenerzer Braunerz im Aeussern sehr nahe kam, aber etwas Kupfergrün enthielt, gab sogar 0,36 Procent Kupfer. Noch eine andere Stahlart von sonst vortrefflicher Qualität enthielt 0,40 Procent. Sehr begierig, wie sich wohl die Steyersche Rohstahlsorte aus Vordernberger Flossen hinsichtlich des Kupfergehaltes verhalten möchte, wurde auch sie auf Kupfer untersucht und es zeigte sich bei der Anwendung des Schwefelwasserstoffgases nicht eine Spur davon. Da nun bei diesem Stahl die Rippen sich auf den schmalen Seitenflächen völlig glatt und grossentheils silberfarbig verhielten, eben so wie die breiten Flächen der Schienen, und da ein gleiches Verhalten sich auch bei dem Dillenburger Eisen, so wie bei einem Stück Eifeler Eisen zeigte, so war mir sehr daran gelegen, auch diese Eisensorten auf einen Gehalt an Kupfer zu untersuchen.

Das Stück Eifeler Eisen gab nach zweimaliger Probe nur . . . . . 0,07 Procent,
ein Stück Dillenburger Eisen aus Rotheisenstein herrührend . . . . . 0,03 Procent,
ein anderes gar keine Spur. Dagegen gaben Eisensorten aus dem Siegenschen, die sich, wie ich schon erwähnt habe, wegen ihrer Haltbarkeit zu Fassreifen sehr auszeichnen, 0,29 selbst 0,44 Procent Kupfer.

Die Resultate dieser Untersuchungen scheinen durchaus zu der Folgerung zu berechtigen, dass die charakteristischen Anzeigen auf eine sehr geringe Spur von Rothbruch in den Stahl- und Eisensorten, die sich, wenn der Stahl geglättet wird, nur an den Kanten zu erkennen geben, von einem Gehalt des Stahls an Kupfer herrühren müssen.

Die Untersuchungen auf einen Kupfergehalt der inländischen Rohstahl- und Eisensorten wurden, nachdem ich in Hagen dem Curator der dortigen Gewerksschule, Herrn Eduard Elbert, die Resultate meiner Versuche und das von mir dabei befolgte Verfahren mitgetheilt hatte, von dem dortigen Lehrer der Chemie, Physik und Mathematik, Herrn Grothe, fortgesetzt, welcher bei einer Rohstahlsorte sogar 0,62 Procent Kupfer erhielt, aber eben so wenig wie ich bei dem Vordernberger Stahl eine Spur Schwefel auffinden konnte.

Die Entdeckung eines weit grösseren Kupfergehalts, als ich vermuthen konnte, selbst in Stahlsorten, aus welchen vorzüglich gute Stahlwaaren der verschiedensten Art gefertigt werden, die in alle Welttheile gehen, veranlasste mich, gleich nach den ersten Proben auch in dem Masseleisen (Flossen) das Kupfer aufzusuchen. Ich fand darin jedes Mal bedeutend weniger als in dem daraus bereiteten Rohstahl selbst, und konnte durch Berechnung mich überzeugen, dass sich beim Frischen nur wenig Kupfer oxydirt und in die Schlacke geht, sondern solches vielmehr sich im Rohstahl concentrirt. Als Beispiel führe ich hier an, dass zu der Rohstahlsorte, deren Kupfergehalt, wie oben erwähnt ist, zu 0,40 Procent gefunden ward, zwei verschiedene Sorten von Rohstahleisen angewendet worden sind. Die eine Rohstahleisensorte, welche zu $\frac{2}{3}$ beim Stahlfrischprocess genommen worden ist, zeigte bei der Analyse einen Kupfergehalt von 0,18 Procent. In der zweiten Rohstahleisensorte, von welcher $\frac{1}{3}$ zur Beschickung beim Stahlfrischen gekommen war, wurde ein Kupfergehalt von 0,34 Procent aufgefunden. Wenn man nun voraussetzt, dass der Gehalt der beiden Rohstahleisenarten im Grossen derselbe ist, wie sich in den Probestücken gefunden hat, die zur Analyse angewendet wurden, so hätte der aus diesen beiden Rohstahleisenarten dargestellte Rohstahl nur 0,233 Procent Kupfer enthalten müssen. Weil er aber 0,40 Procent enthielt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich das Kupfer bei dem Rohstahlfrischprocess nicht in demselben Verhältniss verschlackt wie das Eisen, sondern dass es der Verschlackung mehr Widerstand leistet, und wahrscheinlich ganz in den Rohstahl übergeht, so dass in den Schlacken vom Rohstahlfrischen wahrscheinlich kein Gehalt an Kupfer wird gefunden werden. Uebrigens würde es natürlich, um das Verhältniss klarer darzustellen, noch genauerer Untersuchungen bedürfen, worauf hier jedoch nicht weiter einzugehen war.

Nach dem Auffinden des Kupfers in solchen Stahlsorten, die aus Eisensteinen dargestellt sind, welche Einsprengungen von Kupferkies oder von Fahlerz, oder auch von Kupfergrün enthalten, und zwar in sehr ansehnlicher Menge, ohne dass dadurch gegen die vom Kupfergehalt ganz befreiten Stahlsorten ein anderes Zurückstehen in der Qualität sich ergeben hätte, als in einer geringern Geschmeidigkeit in solchen Fällen, wenn

der Edelstahl in die Form von dünnen und zugleich breiten Lamellen, wie z. B. in die Gestalt von Sensen gebracht werden muss, unternahm ich auch die Untersuchung auf den Schwefelgehalt, um mich noch gründlicher zu überzeugen, dass die erwähnte geringere Ductilität von dem Schwefelgehalt des Rohstahls nicht herrühre. Ich erwählte hierzu die Methode der Entbindung des Schwefels als Schwefelwasserstoffgas mittelst des Woulfischen Apparats mit 3 Flaschen und mittelst eines kleinen Entbindungsfläschchens von 5 Zoll Höhe und 2¼ Zoll Weite. Es wurde dafür gesorgt, dass die Entbindungsröhren auf das vollständigste luftdicht in die Korkstöpsel eingedreht waren, so wie ferner, dass die Stöpsel sehr gut in die Hälse der Flaschen passten, eine Vorsicht, die nicht genug zu empfehlen ist. Einer Sicherheitsröhre in dem Entbindungsfläschchen bedurfte es nicht. Die Woulfische Flasche füllte ich zu ⅔ mit einer Auflösung von jedes Mal einem Cubikzoll Bleizucker in Wasser, nachdem ich ihn erst mit etwa 2 Cubikzoll Essigsäure übergossen hatte, wodurch die Flüssigkeit sauer gemacht wurde und völlig wasserhell blieb. Der Rohstahl bestand aus Feilspänen, nachdem er, um sie zu erhalten, durch Glühen weich gemacht worden war. Es wurden 5 Grammen von einer Sorte eingewogen, welche aus Eisensteinen dargestellt worden war, die Einsprengungen von Fahlerz - und und Kupferkiestheilchen enthielten. Nachdem die Feilspäne in die Entbindungsflasche gethan und hierauf mit einer zwar reinen aber nicht sehr starken Salzsäure übergossen worden waren, zeigte sich eben nicht viel Schwefelblei in der Woulfischen Flasche. Zu einem zweiten Versuche war mir die Salzsäure ausgegangen, und ich bekam eine stärkere rauchende von 1,16 specifischem Gewicht. Dieselbe Stahlsorte zu 5 Grammen wurde nochmals unter denselben Umständen bei dieser starken Säure angewendet, und nun bemerkte ich sehr bald, dass sich sehr viel mehr Schwefelblei in der ersten Woulfischen Flasche angesetzt hatte. Ich hatte jedes Mal mittelst der Spirituslampe eine gelinde Wärme dem Boden der Entbindungsflasche mitgetheilt, eine Wärme, die nie so stark war, dass man beim Anfühlen des Bodens, nach dem Wegrücken der Lampe, einen Schmerz empfunden hätte, wodurch ich es bewirkte, dass in der Secunde sich etwa 2 Bläschen aus der Entbindungsröhre in die Woulfischen Flaschen

entwickelten. Nach 2 Stunden war die Auflösung erfolgt. Ich war bei dem ersten Versuch belehrt worden, dass ich zu wenig Salzsäure zu dem aufzulösenden Stahl genommen hatte und dass die Säure 2 Zoll hoch, mit Bezug auf die Grösse der von mir angewendeten Entbindungsflasche, über den Feilspänen stehen müsse, wenn die Einwirkung der Säure auf die Späne durch das sich immer mehr bildende flüssige Eisensalz kein Hinderniss erleiden sollte. Bei diesem Verfahren erfolgte die Auflösung der Feilspäne jedes Mal vollkommen, so dass hierauf die Flüssigkeit zu einer anderweitigen Untersuchung des Stahls auf Silicium, Kupfer, Mangan noch hätte gebraucht werden können. Bei dem Uebertreten der Gase in die Woulfische Flasche geht in der ersten Stunde bei weitem der grösste Theil von Schwefelwasserstoffgas über, gegen das Ende der Auflösung aber nur sehr wenig mehr. In die zweite Flasche tritt in der Regel gar kein Schwefelwasserstoff mehr, indem das Blei in der ersten Flasche den Schwefel vollständig ergreift.

Nach Beendigung der Auflösung der Feilspäne wurde das Schwefelblei mit der ganzen Flüssigkeit in ein Filtrirglas geschüttet, worin es sich nach 1½ Stunden ganz zu Boden begab. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde mit einem gläsernen Heber bis auf einen Zoll abgehoben, dann das übrige auf das Filtrum gebracht und das Schwefelblei in gewöhnlicher Art vollständig ausgesüsst. Hierauf wurde das Filtrum auf ein Stück Papier ausgebreitet und das Schwefelblei vom Filtrum mittelst der Spritzflasche in einen kleinen glasirten Porzellanscherben hineingespült, welches sich so vollständig bewerkstelligen lässt, dass kaum eine Spur auf dem Filtrum zurück bleibt. Nachdem das Schwefelblei sich ganz zu Boden gesenkt hatte, hob man das Wasser darüber durch behutsames Eintauchen eines Pinsels und jedesmaliges Ausdrücken ab, so dass nur noch eine Linie hoch Wasser auf dem Schwefelblei verblieb. Nunmehr wurde dieser kleine Rest Wasser über der Spirituslampe behutsam verdunstet, hierauf das Schwefelblei scharf getrocknet und alsdann auf die Waage gebracht. Ich erhielt aus 5 Grammen Rohstahl 13,7 Centigramme Schwefelblei oder aus 100 Theilen 2,72, welches, weil 100 Theile Schwefelblei 13,45 Schwefel anzeigen, 0,37 Procent Schwefel giebt.

Nach der beschriebenen Methode wurden auch noch die

übrigen Stahlsorten, welche auf Kupfer probirt worden waren, behandelt, wobei dann der Gehalt an Schwefel von 0,31 bis 0,37 Procent differirte.

In dem Rohstahl aus inländischen Braunerzen, welche denen vom Steyerschen Erzberge so ähnlich waren, fand ich, zu meiner grossen Verwunderung, 0,36 Procent Schwefel, obgleich ich, wie oben erwähnt ist, vor dem Hohofen gar keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerken konnte, wenn Wasser auf die glühenden Schlacken gegossen wurde. Diess Ergebniss erregte Zweifel in meiner Ansicht, dass die Steyerschen Rohstahlarten keinen Schwefel enthalten und dass in der gänzlichen Abwesenheit des Schwefels die Ursache ihres guten Verhaltens zu suchen sei. In dem Vordernberger Stahl fanden sich auch in der That 0,29 Procent Schwefel und was das merkwürdigste ist, der berühmte Brescianstahl aus der Paal bei Murau, der übrigens nur eine Spur Kupfer enthielt, gab an Schwefel sogar 0,40 Procent, also mehr als alle übrigen Stahlsorten.

Interessant war es, nunmehr auch die verschiedenen Eisensorten auf einen Gehalt an Schwefel zu untersuchen.

Stabeisen aus der Eifel, dessen Rippen nach dem Plätten und Ablöschen oder Härten in Wasser auf den schmalen Seitenflächen glatt und silberweiss geworden waren und welches, wie oben angeführt ist, nur 0,07 Procent Kupfer enthielt, gab einen Gehalt an Schwefel von 0,298 Procent.

Dillenburger Eisensorten, bei denen die nämlichen Erscheinungen Statt fanden, enthielten, bei fast gänzlicher Abwesenheit von Kupfer, an 0,32 bis 0,49 Procent Schwefel, ohne nur im mindesten eine Spur von Rothbruch zu zeigen. Siegensche Eisensorten dagegen, welche im Kupfergehalt von 0,29 bis 0,44 Procent variirten, enthielten an Schwefel 0,39 bis 0,42 Procent und bei diesen Sorten zeigte sich vorzüglich eine grosse Schwärze und Rauheit auf den schmalen Seiten der geplätteten Rippen.

Durch dieses Verhalten musste wieder die Meinung bis zur Ueberzeugung verstärkt werden, dass weder Kohle, noch Mangan, noch Silicium, noch Schwefel, sondern nur das Kupfer dieses Rauhwerden, diesen Anfang zum Rothbruch begründe, und dass nur das Kupfer die Veranlassung sei, weshalb

die Schreistücke (Luppenstücke) sich um so schwieriger bei gleichem Gaargrade schweissen lassen, je mehr Kupferkiestheile die Spatheisensteine eingesprengt enthalten, aus denen der Stahl dargestellt wird. Ein praktisches Kennzeichen, ob der Rohstahl, bei gehörigem Grade der Gaare für einen harten Stahl, sich gut oder schlecht schweissen lässt, geben die hellweissen Funken bei den Hammerschlägen des Grobhammers, wenn die Stahlstange gelbroth oder auch schon roth gefärbt erscheint, also tief unter der Schweisshitze beim Ausrecken herabgesunken ist. Je mehr dergleichen Funken bei den Hammerschlägen sich einfinden, desto geringer wird sich der Grad der Schweissbarkeit zeigen. Als Vordernberger Flossen versuchsweise nach der in der Grafschaft Mark üblichen Methode gefrischt wurden, waren dergleichen Funken nicht zum Vorschein gekommen.

Noch muss ich des Dillenburger Eisens von dem Hammer des Herrn Haas erwähnen. Es ist sehr merkwürdig, dass dieses Eisen, bei dem grossen Gehalt an Schwefel, sich gar nicht rothbrüchig in der Rothglühhitze verhält, sondern sich zu den dünnesten Lamellen ausbreiten lässt. Ich muss aus den angeführten Versuchen wieder glauben, dass nur durch die Abwesenheit des Kupfers die grosse Geschmeidigkeit des Eisens nicht beeinträchtigt worden ist.

Ich liess in einer Schmiede von diesem Dillenburger Eisen in der Gelbhitze wiederholt Stücke plätten (in Rippen bringen) und sie, ehe sie roth wurden, in kaltem Wasser löschen. Ihre schmalen Seitenflächen, von 1 bis 1½ Linien Dicke, zeigten sich völlig glatt, ganz so wie bei dem Vordernberger Stahl und Eisen, und auch silberweiss. Hierauf wurden Stücke von Siegenschem Eisen, welches 0,29 p. C. Kupfer und 0,39 Schwefel enthielt, auf gleiche Weise in der Gelbhitze behandelt. Die Rippen waren nach dem Löschen in kaltem Wasser auf den schmalen Seitenflächen rauh und etwas rissig. Nunmehr liess ich ein Stück von demselben Dillenburger Eisen wieder bis zur Gelbhitze erhitzen, dann etwa 1½ Zoll dick vierkantig hämmern, und hierauf bei stetem Abschaben des sich bildenden Glühspans bis zur Rothhitze erkalten, alsdann zu einer Rippe aushämmern, wobei sie dunkelroth wurde, und sie dann im Wasser löschen. Die schmalen Seiten zeigten sich glatt, ob-

gleich nun keine silberfarbigen Stellen mehr zum Vorschein kamen.

Jetzt wurden auch von demselben Siegenschen Eisen, welches vorher angewendet worden war, ganz wie beim Dillenburger Eisen, in der Rothhitze Stücke geplättet, bis zur dunkelrothen Farbe erkaltet und dann in das Wasser gesteckt. Dieses Plätten konnte das Eisen aber nicht aushalten, ohne Risse an den schmalen Seitenflächen der Rippen zu bekommen. Von einem andern Stück Siegenschen Eisen, mit einem Gehalt von 0,44 p. C. Kupfer und von 0,425 p. C. Schwefel, wurde in der Gelbhitze die Rippe auf den schmalen Seitenflächen rauh und etwas rissig; in der Rothhitze erhielt die Rippe noch stärkere feine Risse. Diese Risschen zeigten sich aber, unerachtet des grossen Kupfergehalts, nur auf den schmalen Seitenflächen der Rippen und sie konnten rothwarm, wie man wollte, gebogen werden, ohne dass sie im geringsten Brüche bekamen. Ihre Geschmeidigkeit war also immer noch bedeutend, und wirklich wird das Eisen wegen seiner Härte und Festigkeit für viele Artikel sehr gesucht. Die Neigung zum Rothbruch, welche sich am ausgezeichnetsten und auffallendsten an den schmalen Seitenflächen zu erkennen giebt, kann nach den mitgetheilten Untersuchungen nur dem Gehalt des Eisens oder Stahls an *Kupfer* zugeschrieben werden. Wäre diess nicht der Fall, sondern sollte der Schwefel die Veranlassung zum Rothbruch gewesen sein, so hätte auch das Dillenburger Eisen rauhe rissige Kanten bekommen haben müssen, weil es eben so viel Schwefel als jene Eisen- und Stahlarten enthielt, welches doch nicht der Fall war. Es ergiebt sich aber auch zugleich aus diesen Mittheilungen, wie gross der Einfluss des Kupfers auf die Festigkeit des Eisens und wie nothwendig es ist, bei der Darstellung desjenigen Stahls, welcher zur Sensenfabrication angewendet werden soll, auf die Abscheidung des Kupfers, durch die Behandlung der Erze vor dem Verschmelzen derselben, Rücksicht zu nehmen, indem durch die metallurgischen Processe im Hohofen und in den Heerden schwerlich eine Abscheidung des Kupfers vom Eisen wird bewerkstelligt werden können.

Zum Schlusse muss ich noch anführen, dass es bei der Untersuchung des Eisens auf einen Gehalt an Schwefel vorzüglich darauf ankommt, eine starke rauchende Salzsäure an-

zuwenden. Eine chemisch reine Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht gab nicht so viel Schwefelblei in der Woulfischen Flasche, als die von 1,16, und es wäre zu untersuchen, ob eine noch stärkere in der oben angegebenen Menge auf 5 Gramme Eisen- oder Stahlfeile nicht noch mehr Schwefelwasserstoff entwickele, als es bei letzterer der Fall war. Eine ansehnliche Menge Essigsäure zum Bleizucker, wie ich sie gebrauchte, schien ebenfalls die Bildung von Schwefelblei zu befördern.

Bei verdünnter reiner Schwefelsäure, die ich versuchsweise ebenfalls anwendete, hat sich aus den Feilspänen nur sehr wenig Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Denn das dabei erhaltene Schwefelblei war sehr unbedeutend. Der Grund scheint ganz allein darin zu liegen, dass die verdünnten Säuren zu viel Schwefelwasserstoffgas zurück halten, welches sich sogar in der Siedhitze nicht vollständig absondert. Die concentrirte Salzsäure ist dagegen für das Schwefelwasserstoffgas kein Auflösungsmittel.

Zur Zoochemie.

I.

Ueber das Verhalten des Blutroths zum Aether, und die Reindarstellung desselben,

vom

Prof. Hünefeld, in Greifswald.

Schüttet man ein mit etwas Wasser verdünntes Blut mit etwas Aether zusammen, fügt allmählig immer mehr Aether hinzu, bis die Flüssigkeit nichts mehr davon aufnimmt, so erhält man nach einigen Stunden Stehens und durch das Filtriren eine schön rothe Tinctur, welche einen gewissen Weingeistzusatz verträgt; ein grösserer fällt ein schön hellrothes Pulver von Blutroth, ein noch grösserer bringt sie zur Coagulation. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass noch einige Albumenantheile zugegen waren, denn die ätherische Auflösung des reinen Blutroths, s. weiter unten, zeigte durchaus keine Kügelchen, sondern erschien als eine homogene rothe Flüssigkeit, falls die Beobachtung sogleich gemacht wird. Verdunstet man die ätherische Auflösung des Blutroths allmählig, so erhält man einen schön rothen, glänzenden, aber leicht reissenden Ueberzug; im Exsiccator ausgetrocknet, entwickelt sich zuletzt der eigenthümliche Blutgeruch, und scheint entweder dem Blutroth anzugehören, oder es ist der Bluthalitus für den Aether absorbirbar.

Eine vollkommen reine Blutrothauflösung in Aether erhält man auf folgende Weise: Man wäscht den Cruor, nachdem er zerschnitten und etwas zerquetscht worden ist, mit Wasser ab, so dass ein ziemlicher Theil Cruor weggeht, presst ihn dann

durch die Poren desselben Tuchs, und schüttelt ihn mit Aether, der sich mit dem Cruor zu einer schön rothen, etwas dicklichen, aber nicht geronnenen Flüssigkeit vertheilen lässt. Nach längerem Stehen giesst man das Klare ab, und verschliesst diess sorgfältig. Diese schön blutrothe ätherische Auflösung des Blutroths verhält sich also. Unter dem Mikroskop zeigt sie sich vollkommen homogen; nach längerem Stehen fällt etwas hellkirschrothes, halbgeronnenes Blutroth nieder, erst mehr pulverig, später mehr fasrig-flockig, diese Ausscheidung nimmt immer mehr zu, und ergreift auch den letzten Antheil, so dass es mit einem Theil Aether gallertartig erstarrt, während noch etwas hellrothfarbiger Aether darüber steht. Das so ausgeschiedene Blutroth ist halbgeronnen, denn es ist noch roth, noch gallertartig, und zum Theil noch in Wasser zu einer bräunlichblutrothen Flüssigkeit auflöslich. Auch das Mikroskop lässt den Niederschlag nur im halbgeronnenen Zustande erblikken. Es wäre verdienstlich, die verschiedenen Gerinnungsgrade, zu Folge genauer bezüglicher (physiologisch-chemischer) Versuche mit dem Blut festzustellen; es würde für die Physiologie des Bluts an der Zeit sein. Das Blutroth steht in seiner Plasticität in der Mitte zwischen Faserstoff und Eiweissstoff.

Schon ein geringer Weingeistzusatz coagulirt die reine ätherische Blutrothauflösung; sie gerinnt durchs Erhitzen. Kohlensaures Natron färbt sie höher roth, und ertheilt ihr vollkommen die Blutfarbe; in Essigsäure und Phosphorsäure gerinnt sie nicht, verändert aber, schon im Kalten, die Farbe, um ins Röthlichbraune, etwa Schmuzighyacinthfarbige überzugehen; Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure coaguliren die Tinctur sogleich, schlagen bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit das Blutroth mit bräunlicher Holzfarbe nieder. Chlorgas entfärbt sie, und die über dem schmuzigweissen Gerinnsel stehende Flüssigkeit giebt mit Kaliumeisencyanür die Reaction von Berlinerblau. *Kaliumeisencyanür, Bleizucker und Bleiessig fällen diese Blutrothauflösung nicht, und zeigen am besten, dass sie rein ist.* Fügt man zum ersten Reagens etwas Essigsäure, oder wendet auch eine mit Essigsäure versetzte Blutrothauflösung an, so entsteht ein bräunlich-holzfarbenes Gerinnsel; diess erzeugt sich aber auch in dem mit Essigsäure versetzten Serum. Die soda-

haltige Blutrothauflösung wird bei Alaunzusatz ganz gefällt, es entsteht ein bräunlich-holzfarbener Niederschlag. Schwefelwasserstoffgas und Hydrothionammoniak, so wie Alkalien wirken nie auf Blut, eben so das Gallusinfusum.

Das Serum des Bluts ist mit Aether ohne Gerinnung vertheilbar, wie es L. Gmelin angegeben hat; setzt man zu dieser, unter dem Mikroskop noch Kügelchen zeigenden Auflösung Wasser, und erhitzt bis zum Kochen, so coagulirt das Albumen, aber es scheint ein nicht kleiner Theil durch den Aether geschützt, aufgelöst zu bleiben, wie denn auch das Gerinnsel sich dem halbgeronnenen Eiweissstoff nähert. Ein geringer Weingeistzusatz zu dem Aetherserum bringt Coagulation hervor; das erste Coagulum ist schleimig-hirnartig, und löst sich auch noch zum Theil in Wasser auf. Das Eierweiss giebt mit Aether ein oben auf schwimmendes, sputumähnliches Aggregat. Das durch Kreosot hervorgebrachte Coagulum von Eiweiss scheint auch noch kein wahres Gerinnsel zu sein.

Ich halte den Aether, in Beziehung auf die belebte organische Materie, für eine Substanz, welche der Disposition zum Zerfallen, der Zersetzung, der katalytischen Kraft, ziemlich stark entgegenwirkt, so dass sie zu einem der schätzbarsten conservativen Mittel gehört. Der Weingeist bedingt viel mehr Zersetzung. Manche hierbei sich entwickelnde physiologische und therapeutische Beziehungen muss ich an einem andern Orte verfolgen.

II.

Fortgesetzte Versuche mit dem diabetischen Harn,

vom

Professor Hünefeld, in Greifswald.

Zu Anfang dieses Jahres habe ich in diesem Journal Nachricht gegeben von einer Reihe von Versuchen, welche ich mit diabetischem Harn angestellt habe. In meiner Ansicht, dass dieser chemisch-medicinisch so wichtige Gegenstand noch vieler Versuche bedürfe, bin ich seit der Zeit noch mehr bestärkt worden. Ich hatte meinen ersten Aufsatz schon an die Redaction d. Journ. abgegeben, als mir Lehmann's Untersu-

chung über das Vorkommen von Harnbenzoësäure, s. d. Journ. B. VI. H. 3. 1835, vor Augen kam.

Nach Lehmann soll der frisch gelassene diabetische Harn nicht sauer reagiren, erst nach Verlauf einiger Stunden (im offenen und verschlossenen Gefäss) die saure Reaction zeigen. Ich begab mich sogleich, als ich diese Angabe gelesen hatte, in unsere Universitätsklinik, wo sich noch ein Diabetes-Patient befand. Der eben gelassene Harn reagirte sauer, und zeigte sich auch so in den folgenden 14 Tagen der Prüfung; eben dieser Harn enthielt schon azotische Bestandtheile, und war, zufolge eines günstigen Kreosotgebrauchs und einer zweckmässigen Fleischdiät, oft dem gesunden sehr genähert. Aus früheren Prüfungen weiss ich mich genau zu erinnern, dass der diabetische Harn, wenn der Evaporationszustand entschieden süss war, und beim Stehen in der Kälte zu einer gelben, körnig-schmierigen Masse erstarrte, meist neutral oder doch sehr schwach sauer reagirte; allein ob ein längeres Liegen des Lackmuspapiers an der Luft eine merkbare saure Reaction hervorlockte, habe ich nicht beachtet.

Was ich früher nur zwei Mal beobachtete an einem frischgelassenen diabetischen Harn, nämlich die alkalische Reaction durch freies Ammoniakcarbonat, trat bei dem letzten Patienten mehrere Male ein, und nicht selten war der frische Harn neutral, und wurde schon nach mehrstündigem Stehen ammoniakalisch. Vergl. den ersten Aufsatz. Dass die schwach saure Reaction des diabetischen Harns auf dem Lackmuspapier binnen kurzem sich verstärkt, habe ich auch an dem letzten diabetischen Harn wahrnehmen können, ohne dass diess etwa der (wahren) Gährung zugeschrieben werden konnte. Lehmann sucht davon die Ursache in der durch die ausserhalb des Körpers gebildete Milchsäure freigemachten Harnbenzoësäure, oder hält diess doch für sehr wahrscheinlich. Obschon es mir nicht so recht glaublich ist, dass in so kurzer Zeit sich Milchsäure bilde, und sogar so viel davon entstehe, dass die Harnbenzoësäure frei gemacht werden könne, so habe ich doch Lehmann's Angaben über die Harnbenzoësäure vollkommen bestätigt gefunden, eben so das, was derselbe von dem Destillat des durch die Gährung sauer gewordenen diabetischen Harnes gesagt hat; ich

werde davon nachher sprechen. Es möge diese meine Arbeit gewisse Halt- und Uebersichtspuncte gewähren.

a) *Das specifische Gewicht des diabetischen Harnes.* Vgl. den ersten Aufsatz. An dem Harn des Diabetes-Patienten, welcher in dem letzten Jahr in der hiesigen Klinik behandelt wurde und zugleich schwindsüchtig war, zeigte sich das specifische Gewicht auch nicht als ein so ganz zuverlässiges Kennzeichen, wie ich früher vermuthet hatte. Vom 16. Mai bis zum 28. Juni wurden 20 Wägungen gemacht, welche folgende spec. Gewichte ergaben: 1,032; 1,021; 1,033; 1,026; 1,026; 1,018; 1,020; 1,030; 1,027; 1,029; 1,020; 1,031; 1,025; 1,021; 1,019; 1,023; 1,027; 1,030; 1,021; 1,026. Diese Harne wurden zwar in ziemlich normaler Quantität gelassen (es war auch bei diesem Patienten ein auffallendes Ergebniss, dass der Gebrauch des Kreosots die normale quantitative Harnsecretion herbeiführte, ohne gleichzeitig die Mischung eben so günstig (bleibend) zu verändern), der Patient befand sich ziemlich wohl, nahm sogar zu; allein die Harne enthielten nicht geringe Mengen Zucker, ziemlich beträchtliche Antheile von einem azotlosen Extractivstoff, wovon weiterhin die Rede sein wird. Da auch einige dieser Gewichte bei gesunden Harnen vorkommen, so folgt hieraus wenigstens, dass eine, zwei oder drei Gewichtsbestimmungen noch nicht ausreichen.

b) *Der Farbstoff des diabetischen Harnes.* Die Farbe des diabetischen Harnes ist in der Regel sehr schwach; aber es ist diess doch kein zuverlässiges Kriterium des Diabetes: er kann wie der gesunde gefärbt, und doch reich an Zucker sein; er kann bei einem und demselben Patienten einen Tag sehr blassgelb, den andern gelblich wie gesunder Harn sein. Nur bei dem vollkommen diabetischen Harn scheint die blasse Farbe constant. Denjenigen, welche sich mit dem in Rede stehenden Gegenstande beschäftigt haben, ist es gewiss nicht entgangen, dass die verschiedenen diabetischen Harne, selbst eines und desselben Patienten, nach längerem Stehen ein Mal ganz blass bleiben, ein anderes Mal sich gelblich färben, oder auch wohl auffallend gelblich braun werden. Setzt man etwas Pottasche hinzu, so sind diese Färbungen ins Röthlichbraune noch auffallender. Die sich dunkler färbenden diabetischen Harne enthal-

ten schon entschieden mehr azotische Bestandtheile als die blass bleibenden.

Die Niederschläge, welche basisches Bleiacetat in diabetischen Harnen hervorbringt, werden zuweilen nach längerem Stehen an der Luft und am Licht schön rosaroth, was sich aber in zu starkem oder lange dauerndem Lichteinfluss wieder verliert; in längere Zeit gestanden habenden diabetischen Harnen erzeugte sich das Rosaroth nicht, obschon der frische Harn es gegeben hatte. Die Harne der Gesunden gehen auch zuweilen rosaroth werdende Bleiniederschläge *). Es scheint ein leicht zerstörbarer gelber Farbestoff zu sein, welcher diese Erscheinungen hervorbringt, namentlich die Bräunung durch Alkali verursacht. Ich glaube nicht, dass es *der* Farbestoff ist, welcher die Verdunkelung erleidet, wenn man gesundem Harn Säure zusetzt, sondern es scheint hier eine Veränderung eines azothaltigen Extractivstoffs zu sein, weswegen sie sich unter Harnsäurefällung oder Absatz von saurem Urinat, auch erst allmählig einfindet. Bei dem vollkommenen Diabetes-Harn ist diese Reaction meistens sehr schwach, wie ich es schon früher als Kennzeichen angegeben habe; aber es kommen auch Fälle vor, dass der diabetische Harn durch Säurezusatz fast wie gesunder sich dunkelt, so dass dieses Kennzeichen nur eine beschränkte Dignität hat. Wurde der gesunde, oder auch der gelblich gefärbte diabetische Harn mit etwas Aether oder Kreosot versetzt, und in einer verschlossenen Flasche hingestellt, so erhielt er sich auch der Farbe nach unverändert. Es war mir nicht möglich, das Pigment des diabetischen Harns bis jetzt weiter zu studiren. Vgl. auch meinen ersten Aufsatz in diesem Journal.

c) *Saure Reaction des diabetischen Harnes.* Zum Theil ist von diesem Gegenstand schon oben die Rede gewesen. Lehmann stellte die saure krystallinische Substanz, die er für Harnbenzoësäure hielt, auf die Weise dar, dass er einen stark sauer reagirenden diabetischen Harn (nach der Gährung) bei gelinder Wärme verdampfte, den Rückstand mit Aether auszog, diesen abdestillirte, den Rückstand längere Zeit hinstellte,

*) Der Unterschied, dass Quecksilberoxydulnitrat in gesundem Harn einen rosarothen, in diabetischen einen weissen hervorbringe, ist sehr schwankend, kann nicht fest gehalten werden.

das krystallinisch Ausgeschiedene in etwas siedendem Wasser auflöste, und diese Auflösung erkaltete u. s. w.

Mehrere Evaporationsreste verschiedener diabetischer Harne behandelte ich nun eben so, und erhielt auch die von Lehmann angegebene krystallinische Substanz. Schon früher hatte ich einen solchen krystallinischen Körper in dem Aetherauszug-Rückstand wahrgenommen, ohne ihn weiter zu prüfen, da ich ihn für Harnstoff hielt. Ich benutzte den ganzen Vorrath von besagten Rückständen, etwa ein Pfund, erhielt aber nicht so viel von dem in Rede stehenden Körper, dass eine Elementaranalyse angestellt werden konnte. Aber die von Lehmann angegebenen Eigenschaften, aus welchen er die Natur der Harnbenzoësäure folgert, kann ich aus hinlänglichen Versuchen vollkommen bestätigen, und ich kann den krystallinischen Absatz des Aetherrückstandes auch für nichts anderes halten *). Wenn die Harnbenzoësäure ein steter Begleiter des diabetischen, oder eines zuckerhaltigen Harns ist, wie es wohl vermuthet werden kann, so möchte der Harn der Säuglinge, der Pferde u. s. w. aus doppeltem Grunde eine erneuerte Untersuchung wünschenswerth machen.

Das was aus dem Aetherrückstand nicht krystallisirt, ist gelblich, riecht honigartig, schmeckt bitterlichsauer, reagirt sauer, riecht, stark erhitzt, eigenthümlich säuerlichharnartig, besonders unter einem Zusatz von etwas Phosphor- oder Schwefelsäure, zeigt Kalkgehalt, obschon nur geringen, fällt das Silbernitrat als Chlorsilber, entwickelt, mit etwas Aetzkalk gerieben, deutlich Ammoniak. Nach diesen und anderen damit angestellten Prüfungen, soweit es die geringe Quantität zuliess, verhielt sich diese Flüssigkeit wie eine concentrirte Auflösung von Milchsäure, etwas milchsaurem Kalk und milchsaurem Ammoniak, und einem azothaltigen, beim Erhitzen eigenthümlich harnartig riechenden Extractivstoff, dem ich auch den honigartigen Geruch zuschreibe. Vielleicht ist auch buttersaures Ammoniak anzunehmen. Die Ursache der sauren Reaction des gesunden Harns ist combinirt, sie gehört den Ammoniaksalzen, dem sauren phosphorsauren Natron und der freien Milchsäure an, die-

*) Zweifelhaft bleibt dieser Gegenstand immer noch, zumal der gesunde Harn an Aether eine ähnliche, vielleicht ganz gleiche Substanz abtritt. Vergl. Berzelius's Chemie IV. 2.

ser wohl vorzugsweise, doch möchte sie häufig als saures milchsaures Ammoniak vorkommen. Die saure Reaction des diabetischen Harns einige Zeit nach seinem Gelassensein, oder doch die Steigerung derselben, suche ich in dem milchsauren Ammoniak und dem Chlorammonium; enthält er wirkliches cyansaures Ammoniak (s. unten), auch in diesem; selten ist mir ein diabetischer Harn vorgekommen, der nicht sehr merkbare, zuweilen die Menge im gesunden Harn übertreffende Antheile von Ammoniaksalz enthielt. Hierbei ist wohl zu berücksichtigen, dass man den bis zur normalen Harnmenge reducirten diabetischen Harn in Vergleich stelle. Ich glaube auch, dass die Harnbenzoësäure an Ammoniak gebunden sei, und sehe also die zunehmende Röthung des Lackmuspapiers, wovon oben die Rede war, für ein bekanntes Phänomen der Ammoniaksalzauflösungen an, beim Erkalten und Verdampfen sauer zu reagiren *), um so mehr, als mir mehrere diabetische Harne vorgekommen sind, welche freies kohlensaures Ammoniak schon bei der Emission enthielten.

Nach Lehmann ist das Destillat eines durch die Gährung sauer gewordenen diabetischen Harns nicht sauer. Ich habe sehr verschiedene und viele diabetische Harne sauer werden lassen, und sie dann destillirt. Durch Lehmann aufmerksamer gemacht auf diesen Gegenstand, kann ich berichten, dass ich von einigen wenigen Fällen ein saures Destillat erhalten habe; dieses enthielt dann Essigsäure, denn die Reaction der Ameisensäure zeigte sich nicht, und Eisenchlorid damit versetzt färbte sich gelblichroth. Die concentrirte Essigsäure giebt diese Röthung schon in der Kälte, die verdünnte fordert Erwärmung; Ameisensäure zeigt dieses Verhalten nicht.

Wenn der diabetische Harn mit Schwefel- oder Phosphorsäure destillirt wird, so kann sich etwas Ameisensäure, nämlich aus dem Zucker, bilden; man muss sich aber wohl hüten, aus der Probe mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht zu viel zu schliessen; man ist nur der Ameisensäure gewiss, wenn die mit diesem Salz (es mag ein wenig überschüssige Säure haben) versetzte Flüssigkeit beim Erhitzen einen bläu-

*) Die erwärmte Solution der meisten Ammoniaksalze bietet eine Flüssigkeit dar, in welcher sich von dem neutralen Salze fortwährend Ammoniaktheilchen losreissen.

lichgrauen Schein gewinnt, sofort ein schwereres weissgraues Pulver fallen lässt, was unter der Loupe deutlich als Quecksilberkügelchen sich darlegt. Eine schwärzlichgraue Trübung, Absatz eines schwärzlichgrauen Pulvers, was nicht metallische Kügelchen, sondern kurze Flocken u. dgl. unter der Loupe zeigt, erleiden mehrere Destillate über thierischen Substanzen, und enthalten dann flüchtige organische Theile und etwas kohlensaures Ammoniak, oder dieses geht auch wohl aus ihnen nachher hervor. In der Regel verhält sich der gegohrene sauer gewordene diabetische Harn bei der Destillation so, dass er zuerst ein indifferentes, aber eigenthümlich riechendes Destillat, darauf ein ammoniakcarbonathaltiges giebt, welches letztere Harngeruch besitzt, der einem flüchtigen Stoff angehören muss, wie es sich auch in dem Verhalten zu Silber- und Quecksilbernitrat und Salzsäure andeutet; letztere färbt nämlich das Destillat zuweilen schwach rosaroth. Diese letztere Eigenschaft theilt der diabetische Harn mit dem gesunden, und das ammoniakalische Destillat ist wohl jedenfalls ein Zersetzungsproduct, aber ich glaube nicht des Harnstoffs, sondern eines azotischen Extractivstoffs. Es riecht der diabetische Harn nicht selten wie der Schweiss und Hauch rheumatisch- oder katarrhalischfiebrig afficirter Kinder, und dieser Geruch entwickelt sich oft noch mehr, wenn er eine Zeit lang in nicht ganz erfüllten Flaschen steht. Einen so riechenden Harn destillirte ich mit aller Sorgfalt; das Destillat besass den Geruch concentrirt, verhielt sich frisch ganz indifferent, zeigte aber nach einigen Tagen offenen Stehens ausser jenem Geruch den des Ammoniaks, und war auch zum Theil kohlensaures Ammoniak geworden. Wird das Destillat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhitzt, so wird die Flüssigkeit, wie oben angegeben, verändert.

An einem der in Gährung übergegangenen, sauer gewordenen diabetischen Harne, er stand in einer nicht ganz erfüllten, aber verschlossenen Flasche, zeigte sich ein sehr angenehmer ätherischer Geruch, halb nach Essignaphtha, halb nach Salpeternaphtha. Das Destillat enthielt diesen Geruch noch reiner. Eine entscheidende Untersuchung, ob die Flüssigkeit Essignaphtha enthielt, war wegen der geringen Menge nicht möglich, ich vermuthe aber, dass es zum Theil auch Milchsäurenaphtha war, erzeugt aus dem Weingeist und der Milchsäure,

als Zersetzungsproducten, und es gelang mir auch, durch längeres gelindes Erhitzen des Evaporates einer sauer gewordenen, dann erhitzten und filtrirten Milch mit Alkohol und etwas Schwefelsäure, ein Destillat von demselben Geruch zu erhalten, gleichwohl konnte dieser durchaus von Essignaphtha herrühren.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass die saure Gährung des diabetischen Harns, wenn er in mässig erfüllten Flaschen steht, nicht vorzugsweise Essigsäure, sondern Milchsäure producire, ähnlich dem Safte der Runkelrüben u. e. a. V.; und es ist wohl besonders der azotlose Extractivstoff (s. weiter unten), welcher dazu Veranlassung giebt; so dass mit der Weingeisterzeugung aus dem Zucker die der Milchsäure aus dem Extractivstoff sich vergesellschaftet.

Gay-Lussac und Pelouze haben dargethan, dass die Milchsäure sich bei der sogenannten schleimigen Gährung stärkmehl- oder zuckerhaltiger Körper erzeuge. Einer der Bearbeiter der von der Societät d. Pharm. in Paris gestellten Preisfrage in Betreff der Essigsäure (s. Pharm. Centralbl. 1832) berichtet: die Substanzen, welche ohne zuvorige alkoholische Gährung sich bei Ausschuss der Luft säuren, liefern hierbei eine Säure, welche die Kennzeichen *der Milchsäure* darbietet, diejenigen, welche diess nach vorheriger alkoholischer Gährung thun, liefern *Essigsäure*; zu den ersteren rechnet er: Gummi mit Bierhefe, Kleber oder Leinsamenschleim; Weizen-, Erbsen-, Bohnen-; Gerstenmehl; Infusionen von Malven, Flieder, Altheewurzel; Säfte von Kartoffeln, Zwiebeln, Karotten u. a. Zu den anderen: Stärkmehl mit Kleber gekocht, Melasse, Honig, Zucker mit Kleber, Gallert, Gummi, Leinsamenschleim oder Hefen; Trauben; Feigen; Säfte von Zwiebeln, Karotten u. a. Hiernach ist denn auch die saure Reaction des diabetischen Harns an und für sich und seines Destillats verschieden, nach der verschiedenen Zeitdauer der Zersetzung des Harns, der verschiedenen Luftinfluenz und der verschiedenen Mischung.

d) *Der Extractivstoff des diabetischen Harnes.* Die quantitative Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn hat um so grössere Schwierigkeiten (s. meinen ersten Aufsatz), als ihm ein besonderer Extractivstoff sehr stark anhängt; aus diesem habe ich einen besonderen Gegenstand des Studiums gemacht. Seit meiner letzten Arbeit habe ich gefunden, dass auch noch der

Zucker, den man durch Fällung des weingeistigen Auszugs mittelst Aether erhält (s. a. a. O. S. 46), noch nicht ganz rein ist, wie es sich aus Folgendem ergab: Ich hatte bemerkt, dass eine weingeistige Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (es werden gegen 10 p. C. aufgenommen), reinen Rohr-, Trauben- und Krümelzucker ohne Trübung und Fällung ziemlich reichlich auflöst und aufgelöst behält, dagegen den extractiven Bestandtheil des unreinen Zuckers nicht oder nur zu sehr geringen Antheilen aufnimmt; Harnstoff löst sich in der weingeistigen Bleiauflösung klar auf. Ich digerirte nun jenen Zucker mit der weingeistigen Bleisalzauflösung, und fand, dass ein ziemlich bedeutender Rückstand unauflöslich blieb, er war zuerst gelblichweiss, färbte sich aber nach einiger Zeit blassrosenroth, und enthielt also wohl auch das Pigment, wovon ich eben gesprochen habe. Die Auflösung war etwas gelb gefärbt, obschon sie Bleisalz überschüssig enthielt, und durch die Digestion mit Kohle konnte sie nicht ganz entfärbt werden. Sie wurde bis zur gänzlichen Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoffgas durchströmt, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt worden war (s. weiter unten e). Das Extractivstoffblei zog sich bei der Austrocknung aus dem Isabellgelben ins Röthlichbraune, sah wie das Gummi der gerösteten Stärke aus, gab bei der Erhitzung und Verbrennung weder Zuckerbrenz-, noch Harnbrenz-, noch Ammoniakgeruch, höchstens eine Spur Harngeruch, sondern verhielt sich in dieser Beziehung etwa wie Stärke, Gummi u. dgl. Eben so verhielt sich der von dem Bleioxyd befreite Stoff.

Es wurde der etwas ausgewaschene noch feuchte Niederschlag in Wasser aufgeschlämmt, und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die wässrige Auflösung des Extractivstoffs, denn eine andere Bezeichnung kann wohl nicht gestattet sein, es ist auch die Substanz analog mit dem extractiven Bestandtheil des Syrups, verhielt sich wie folgt:

Lackmuspapier röthete er, doch glaube ich, dass diess von anhängender Milchsäure war, Bleizucker und Bleiessig, besonders reichlich der letztere, bringen weisslichgelbe Niederschläge hervor, die in grösseren Mengen Wassers auflöslich sind; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt eine starke weissgelbe Fällung, die in Wasser sehr wenig löslich ist; die durch Sil-

bernitrat bewirkte Fällung ist ziemlich reichlich, und in vielem Wasser auflöslich; die durch Barytwasser und Baryumchlorid entstehende weissgelbe Trübung löst sich in vielem Wasser auf. Kupferoxydsulphat wird graulich, ohne Trübung, Eisenchloridauflösung *) ist ohne Wirkung, ebenso Quecksilberchlorid und Gallusinfusum. Aether löst diesen Extractivstoff nicht auf, und wenn der Weingeist nicht wasserhaltig ist, löst er auch nur wenig davon auf. Mehrmals aufgelöst und eingedampft, erleidet der Stoff eine Veränderung, und ist dann nicht wieder in Wasser klar auflöslich.

Wird die Auflösung des möglichst unveränderten Extractivstoffs eine Weile mit Chromsäure digerirt, so wird diese reducirt zu Chromoxydul, und ich glaube, dass dieser Extractivstoff vorzugsweise die Grünung der Chromsäure hervorbringt, von der ich in einer spätern Abhandlung sprechen werde; obschon mir noch einige Zweifel übrig bleiben.

Dieser Extractivstoff scheint, so weit ich die Versuche habe darüber führen können, ein steter Begleiter des Harnzukkers zu sein, doch findet er sich reichlicher in weniger ausgebildeten diabetischen Harnen, als in ausgebildeten, und sein reichliches Vorkommen scheint schon immer einen Besserungszustand anzudeuten. Ein analoger Extractivstoff ist in den braunen Syrupen, und ich möchte diese Begleiter des Zuckers wohl *Syrupine* nennen.

Der gesunde Harn enthält zwar auch Extractivstoffe, aber diese scheinen doch wesentlich verschieden von dem diabetischen, wenigstens dem erörterten, und immer azothaltig zu sein. Uebrigens riecht der gewöhnliche Syrup oft etwas harnartig, und scheint mir diess in einer schwachen Entwickelung von einem flüchtigen (alkalischen?) organischen Stoff und Ammoniak zu sein; letzteres ist ein sehr häufiger, wenn gleich in sehr geringer Menge vorhandener Bestandtheil des Salzantheils der Extracte vegetabilischer Körper, so wie ja auch der Saft der Runkelrüben etwas Ammoniaksalz enthält **).

*) Dieses Mittel ist ein wichtiges Reagens für die qualitative Analyse. Es fällt den normalen azothaltigen Extractivstoff sehr intensiv, gar nicht den diabetischen azotlosen; der der Fleischbrühe wird auch nicht gefällt (s. weiter unten h).

**) Mehrere arzneiliche Extracte mit Kalk verrieben, geben einen unangenehmen urinösen Geruch.

Aus dem in Rede stehenden diabetischen Extractivstoff (diabetischen Syrupin) erklärt es sich, dass ein Harn, der entschieden dem diabetischen Zustand angehört, doch einen Rückstand geben kann, der trotz seines syrupigen Geruchs und Ansehens, doch durchaus nicht oder kaum süss schmeckt, und eine kaum darlegbare Menge Zucker enthalten kann. Der Geschmack ist dann bitterlich-salzig, und wenn der Syrup mit kaustischem Kali versetzt wird, so entwickelt sich Ammoniak sehr stark. So fand ich auch sehr häufig, und zwar an den Harnen, welche zur Besserung schwankten oder schritten, dass das syrupsdicke Inspissat durch starken Weingeist in einen in diesem mehr auflöslichen, wenig süssen, und in einen weniger auflöslichen süssen Theil geschieden wurde, während der Rückstand des reinen diabetischen, oder so zu sagen des Zuckerharns, das Umgekehrte zeigt *). Es fragt sich, welchem Bildungsact dieser Extractivstoff angehöre; ist er ein Durchgangsproduct der Zuckerbildung, aus einer dem Amylon analogen Substanz, die im thierischen Organismus sich vor der Chylification bildet (vielleicht auch dem Amylon selbst, was durch die Nahrungsmittel in den Magen gelangt), oder ist er entstanden durch die Einwirkung anderer Substanzen aus dem Zucker? ich bin mehr geneigt, das erstere anzunehmen. Vielleicht ist dieser Extractivstoff die krankhafte Substanz des Diabetes insipidus, welcher nach einigen Aerzten sehr häufig sein soll; vielleicht ist aber der Diabetes mellitus eine weitere und constantere Entwickelung des Diabetes insipidus.

c) *Diabetischer Zucker und quantitative Bestimmung desselben.* Entweder war der bisher dargestellte diabetische Zucker mit Kochsalz verbunden, oder mit diesem und dem Extractivstoff, oder endlich mit diesem letzteren und einigen Salzen, besonders Ammoniaksalzen. Es scheint diess auch den Entwickelungsstufen des diabetischen Harns zu entsprechen, welche zum Normalen tendiren: Zuckerharn, Syrupsharn, ammoniaksalzhaltiger Harn, worauf der dem gesunden genäherte, schon harnstoffhaltige folgt. Der erste diabetische Harn ist wohl vielleicht reich an gummiartigem Extractivstoff.

*) Das, was John animalisches Gummi des diabetischen Harns nennt, ist wohl nichts anderes, als dieser noch Zucker enthaltende Extractivstoff, der allerdings dem Gummi sehr nahe steht.

In meiner ersten Abhandlung habe ich bemerkt, dass man sich des schwefelsauren Silberoxyds bedienen könne, um den Extractivstoff oder den Syrup machenden Bestandtheil von dem Zucker zu trennen. Weitere Versuche haben mich gelehrt, dass dieses Salz den diabetischen Zucker doch sehr leicht zersetze, wenigstens bei der Siedtemperatur. Nach verschiedenen vorbereitenden Versuchen, deren Angabe den Leser nicht belästigen möge, fand ich, dass die Fällung, welche basisches essigsaures Bleioxyd in der Auflösung des unreinen oder extractivstoffhaltigen diabetischen Zuckers hervorbringt, in Weingeist, selbst in dem von der gewöhnlichen Stärke des Sprit, nicht aufgelöst wird, dass aus einer weingeistigen Auflösung jenes unreinen Zuckers der Zucker nicht gefällt werde. Die hieran geknüpften chemischen Arbeiten führten zu folgender Methode der Abscheidung des Zuckers: 1) Man inspissirt den diabetischen Harn bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade, extrahirt 2) das Evaporat mit Weingeist; 3) der spirituöse Auszug wird mit mittelst Wasser zu einem feinen Pulver zerriebenem basischem essigsaurem Blei, darauf allenfalls noch mit Kohle behandelt und filtrirt; 4) durch das mit Wasser versetzte Filtrat lässt man Schwefelwasserstoffgas streichen, und filtrirt die erhitzte Flüssigkeit vom Schwefelblei ab. Man erhält so eine Zuckerauflösung, die noch ein wenig gelb ist durch ein Minimum eines anscheinend sauer reagirenden, scharf schmeckenden Extractivstoffs, welcher nicht gefällt wird. Sie enthält noch die Essigsäure des Bleiacetats, etwas Milchsäure und etwas essigsaures Ammoniak; trübt nicht das Silbernitrat. Die Verdampfung hinterlässt einen, wegen der anhängenden Essigsäure säuerlichsüss schmeckenden gelblichen Syrup, der auf einem Platinblech verbrennend, reines Zuckerempyreuma entwickelt, ohne eine Spur von Harngeruch. In Weingeist ist er leicht auflöslich, starker Aetherzusatz scheidet ihn daraus wieder ganz ab, in der Form eines blassgelben Syrups, so dass die evaporirte ätherische Flüssigkeit nur noch eine Spur, wie es scheint, an saurem, milchsaurem und essigsaurem Natron, Ammoniak und Kalk enthält.

Aus dem gelben Syrup setzen sich nach längerem Stehen farblose, durchsichtige Krystalle ab, die sich vollkommen wie Zucker verhielten. Die kleinen (vollkommen kochsalzlosen)

Krystalle hatten einen grösseren rhomboëdrischen Kern, um welchen kleinere (anscheinend sehr gestreckte Rhomboëder) nadelförmige Krystalle sassen. Es scheint dieser Zucker am meisten dem durch freiwillige Zersetzung des Stärkmehlkleisters erzeugten zu gleichen.

Der syrupige Theil ist wohl ein anderer diabetischer Zukker; denn er ist süss, der Weingährung fähig, durch basisch-essigsaures Blei aus der weingeistigen Auflösung nicht fällbar. Vielleicht ist er auch secundäres Product aus dem krystallischen Zucker durch die Einwirkung des Extractivstoffs und der Säure. Der durch spirituöse Bleiessigsalz-Auflösung u. s. w. gereinigte diabetische Zucker wäre nun das Material, welches zur quantitativen Bestimmung des Zuckers diente, vergl. die erste Abhandlung *).

Die ausgewaschenen Schwefelblei-Niederschläge (siehe oben) geben, in der Weingeistflamme behandelt, keinen organischen Stoff zu erkennen.

f) Der Harnstoff des diabetischen Harnes. Robert Kane hat die Meinung, dass in dem Diabetes der Harnstoff gar nicht der Quantität nach vermindert sei, sondern, dass der Patient in einer gegebenen Zeit so viel von diesem Bestandtheile absondere, als im Zustande ganz vollkommener Gesundheit. Vergl. Froriep's Notiz. 34. 3. p. 12. Ich kann diese Meinung nicht theilen; denn der durch Kreosotgebrauch bis zur normalen Menge zurückgeführte wahre diabetische Harn enthielt durchaus viel weniger Harnstoff. Hierbei kommt es aber sehr darauf an, wie die Untersuchung auf Harnstoff geführt wird. Es ist zuweilen durchaus unmöglich, aus einem sonst nahe Heilung verrathenden evaporirten diabetischen Harn durch Salpetersäure oder Kleesäure (eher noch durch letztere) Harnstoff zu fällen, während er doch gar nicht arm an Ammoniak bildender und Ammoniak entwickelnder Substanz sein kann, wie es sich ergiebt, wenn

*) Lehmann (de urina diab. diss. Lips. 1835) bestimmt den Zucker aus der Menge der producirten Essigsäure. Ich halte diess für sehr schwierig und unsicher. Wird nun der Process der Ameisensäurebildung so geleitet, dass die Ameisensäure nicht wieder in Kohlensäure und Wasser zerfällt, so ist die angegebene Methode (s. d. erst. Aufsatz) wohl die sicherste; sie ist allerdings noch weiter auszubilden.

man ihn mit Kalk oder Kaliliquor und Weingeist destillirt und aus dem zu Salmiak gemachten übergegangenen Einfachcarbonat von Ammoniak jene berechnet (siehe oben erste Abhandlung).

In mehreren Versuchen erhielt ich auf diese Weise aus 100 Theilen diab. Harn, der sauer reagirte, wenig der Gährung fähig war, die gewöhnliche Harnfarbe hatte, u. s. w., 2,7—3 Salmiak, welchen 3—3½ Harnstoff entsprechen würde*). Bei der Fällung des Harnstoffs mittelst Salpetersäure oder Kleesäure ist es Erforderniss, die Säure (die Salpetersäure darf bekanntlich keine salpetrige Säure enthalten) in ziemlich starkem Ueberschuss zu dem conc. Harn zu setzen, und gewiss haben Manche, die diess nicht thaten, das Nichtvorhandensein von Harnstoff notirt, der doch vielleicht in gar nicht geringer Menge da war; ich gestehe es, ich habe selbst darin nicht selten gefehlt. Es ist ferner ein sehr guter Handgriff, die mit der Säure versetzte Flüssigkeit mit einem Glasstab stark zu schlagen.

Während meiner seit drei Jahren fast ununterbrochen fortgesetzten Prüfung der diabetischen Harne habe ich, wie auch schon früher bemerkt, einige Fälle beobachtet, dass Diabetische zuweilen Harn liessen, der alkalich reagirte, wie Pferdeharn aussah und roch. Die weitere Prüfung zeigte, dass er etwas Einfach-Ammoniakcarbonat enthielt; noch häufiger kam es mir vor, dass der zuerst schwachsaure oder neutrale diabetische Harn sehr schnell alkalisch wurde, und eben das Einfach-Ammoniakcarbonat gewann**): ein dieses Salz enthaltender Harn trübt sofort gipshaltiges Wasser, während der ammoniakalisch gewordene Harn der Gesunden diese Erscheinung entweder nicht oder viel geringer giebt, theils weil er wohl Anderthalbfach - Ammoniakcarbonat enthält, theils und hauptsächlich, weil er schon faulig riechen und trübe sein kann, und dennoch noch merklich sauer reagirt, auch das Ammoniak

*) In meiner ersten Abhandlung a. a. O. Seite 39 müssen Z. 9 v. u. die Worte „aus 100 Theilen" wegfallen.

**) Für das Vorstehende und Folgende dürfte es wichtig sein, zu erwägen, dass der Harn einiger Thiere (Nashorn, Elephant, Kaninchen, Meerschweinchen, Kameel, Kuh, Pferd, Esel u. a.) alkalisch reagirt, Ammoniakcarbonat (vielleicht aber nicht immer) enthält.

wohl mehr zur Bildung des phosphorsauren Ammoniaknatrons verthan wird. Zuweilen ist es mir wohl vorgekommen, dass auch gesunder Harn schon nach einigen Tagen Stehens kohlensaures Ammoniak enthielt, in der Regel aber war es ganz auffallend, wie viel schneller ein solcher diabetischer Harn, wie der obige, kohlensaures Ammoniak producirte; und nicht selten bleibt der gesunde Harn sehr lange sauer. Aber hierbei muss wohl auf Gleichheit der äusseren Umstände gesehen werden: Füllt man eine Flasche bis unter den Rand mit durch Evaporation concentrirtem gesundem Harn an, und eine andere Flasche so, dass etwas Luft mit eingeschlossen wird, lässt beide Flaschen, luftdicht verschlossen, ein halbes Jahr stehen, so wird man in der ersten Flasche noch saure Reaction haben, während die andere merklich viel kohlensaures Ammoniak enthält. — So scheint die atmosphärische Luft, ohne an der Zersetzung der organischen Mischung materiellen Antheil zu nehmen, diese doch zur Zersetzung, zum Zerfallen zu disponiren, zu katalysiren.

Der Patient, dessen Harn dann und wann entweder schon bei der Emission oder doch ziemlich bald nachher kohlensaures Ammoniak enthielt, war 26 Jahre, zugleich phthisisch; das spec. Gewicht des Harns war 1,029—1,032.

Dass die Verdunstungsrückstände entschieden diabetischer Harne mit Kali und Weingeist destillirt, auffallende Mengen Ammoniaksalz gaben, veranlasste mich, 12 Rückstände aus einer früheren Zeit auf Ammoniaksalzgehalt zu prüfen, und siehe da, sie geben, mit Kali versetzt, sehr starke Ammoniakentwickelung.

Es wurde nun ferner vierzehn Tage hindurch und darüber der diabetische Harn des obigen Patienten, nachdem er einige Tage vorher ammoniakalischen Harn gelassen hatte (Kreosotgebrauch — Fleischdiät), mit etwas kohlensaurem Kali versetzt; eben so geschah es mit dem gesunden Harn. Der diabetische Harn entwickelte bei weitem deutlicher und stärker und auch früher Ammoniakgeruch, als der gesunde, und dieser wohl nur, insofern er auch etwas Salmiak enthält. Es wird zuweilen aber auch ein Harn von Gesunden oder besser gesagt von Nichtsdiabetischen gelassen, der frisch mit Kalicarbonat versetzt, keinen Ammoniakgeruch entwickelt.

So fühlte ich mich dann wohl geneigt, Kane'n beizustimmen, indess nicht wörtlich, sondern nur was die Ammoniaksalz bildende Substanz anbelangt, die nach meinen bisherigen vielfachen Untersuchungen nur dann erst zu Harnstoff umschlägt, wenn der Uebergang zur Besserung entschieden ist, und man dem Harn auch äusserlich nichts vom Normalen Abweichendes ansieht, wenigstens konnte dann erst der Harnstoff auf die bekannte Weise abgeschieden werden. Vor dieser vollkommenen Entwickelung des Harnstoffs scheinen die Elemente desselben in verschiedenen Zuständen zu sein. Wenn ich diess auch mit Bestimmtheit auszusprechen wohl wagen darf, so vermochte ich doch bisher noch nicht, diese intermediären oder vicarirenden Zustände darzulegen. Schon in der ersten Abhandlung sprach ich es aus, dass der Harnstoff im Diabetes vielleicht nur bis zum cyansauren Ammoniak gebildet sei; ich muss diese Vermuthung noch gelten lassen, doch möchte ich hinzufügen, dass es auch cyanigsaures Ammoniak sein könnte, und dass bei dem entschiedenen diabetischen Harn, wenn er Zucker-Harn ist, salzsaures und milchsaures Ammoniak, abgesehen von vielleicht einigen Spuren mehr oder weniger ausgebildeten Harnstoffs, den Harnstoff vertritt. Weiterhin, wenn der Zucker sich zu verlieren anfängt, Farbe, Geruch, Gewicht und andere äussere Eigenschaften günstiger sich zeigen, und mit der Fleischdiät fortgefahren wird, scheint sich ein leicht zersetzbarer azothaltiger Extractivstoff zu bilden, der den ausgebildeten Harnstoff ersetzt. In diesem Falle löst sich der evaporirte (diabetische) Harn in Wasser nicht klar auf, sondern hinterlässt eine braune, schmierige, beim Verbrennen sehr brenzharnartig riechende Masse, deren weitere Prüfung ich wegen zu geringer Menge nicht anstellen konnte. Ein solcher Harn gab mit Salpetersäure versetzt, nur eine starke Bräunung und unangenehmen Harngeruch, keinen Harnstoffniederschlag, obschon er in der Fäulniss stark ammoniakalisch wurde; mit reiner Salpetersäure versetzt, und durch längeres öfteres Stehenlassen allmählig verdampft, hinterliess er ein in rhombischen Tafeln krystallisirtes Salz, welches durch Kohle gereinigt bis zum Wasserhellen, sich zu kaustischem Kali so verhielt, dass es gelb sich färbte, und viel Ammoniak entwickelte,

im Feuer schmolz, und etwas Funken sprühte*). Durch allmähliges Eintrocknen des mit Salpetersäure versetzten Kaninchen-Harns, der eine eigenthümliche Mischung zu haben scheint, erhielt ich eine ähnliche, wenn nicht gleiche Substanz, die ich nicht unbedingt für salpetersaures Ammoniak halten konnte. — In der Meinung, dass der diabetische Harn, wenn nicht immer, doch zuweilen und namentlich im Uebergange zur Besserung cyansaures Ammoniak statt des Harnstoffs oder neben diesem enthalten dürfte (vergl. d. erst. Aufsatz), stellte ich mir Auflösungen von diesem Salze dar, und zwar das cyansaure Ammoniak nach Wöhler's Methode durch schwaches Glühen des Kaliumeisencyanürs mit Braunstein u. s. w.

Wird die Auflösung des cyansauren Ammoniaks evaporirt und krystallisirt, so wird sie bekanntlich eine Substanz, die wie Harnstoff sich verhält; löst man diese wieder in Wasser auf, und versetzt sie mit Aetzkali, so entwickelt sich kein Ammoniak. Ich bin jedoch geneigt, den künstlichen Harnstoff nicht für ganz identisch zu halten mit dem natürlichen, denn dieser wird durch Salpeter- und Kleesäure aus seiner Auflösung ohne Schwierigkeit gefällt, während ich aus der Auflösung des künstlichen Harnstoffs denselben nicht fällen konnte, sondern erst nach längerem Stehen schieden sich Krystalle aus, mehr oben an dem Glase als an dem Boden desselben, und in grossen Schuppen und Blättern. — Dagegen wird die conc. Auflösung des cyansauren Ammoniaks von der Salpeter- und Kleesäure, besonders beim Schlagen der stark sauren Flüssigkeit, stark gefällt, und es scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches sich wie salpetersaurer oder kleesaurer Harnstoff verhielt, obschon ich noch einige Zweifel daran hegen möchte. Destillirt man die Auflösung des cyansauren Ammoniaks mit Kleesäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und der Rückstand verhält sich wie kleesaures Ammoniak; ein saures Destillat erhielt man nicht.

Als ich mehrere oft zur Besserung schwankende diabetische Harne, namentlich solche, welche wenig Zucker, aber merklich Extractivstoff, azotlosen und azothaltigen, enthielten,

*) Dieser Harn hatte viel Aehnlichkeit mit dem diabetischen Pferdeharn, wovon John berichtet hat. Vergl. Gmelin's Chemie II. 2.

und so viel Ammoniaksalz enthielten, dass Aetzkalilösung sofort einen starken Ammoniakgeruch daraus entwickelte, mit Kleesäure versetzte, so entstand ganz derselbe Niederschlag, wie im cyansauren Ammoniak, und mit Kleesäure destillirt, entwickelte sich Kohlensäure, und erzeugte sich kleesaures Ammoniak im Rückstande. Ich bin daher in meiner Ansicht sehr bestärkt worden, dass der Harnstoff im diabetischen Harn ganz oder theilweise im hohen Grade der Krankheit durch Salmiak, phosphorsaures und milchsaures Ammoniak vertreten werde (zuweilen durch kohlensaures Ammoniak, siehe oben), im geringeren Grade derselben oder bei decrescirender Krankheit durch azotischen Extractivstoff und cyansaures Ammoniak. Zwischen diesem und dem eigentlichen Harnstoff möchte der künstliche Harnstoff liegen. Ich bin hiermit einem sehr schwierigen Gegenstande begegnet, der sich aber doch wohl in der weiteren Verfolgung wird klarer gestalten. Ich bitte um Theilnahme daran, um so mehr, als ich über diabetischen Harn gegenwärtig nicht disponiren kann. So viel hat sich entschieden herausgestellt, und fällt auch mit den ärztlichen Beobachtungen zusammen, dass von dem Uebertritt des diabetischen Harns in den gesunden oder in solchen, aus dem man mit Leichtigkeit salpetersauren Harnstoff fällen kann, die Elemente des Harnstoffs gewissermaassen noch zu weit aus einander liegen, die Verbindung zu Harnstoff noch nicht constant erreichen können. —

Zwischen der Krankheit und Gesundheit giebt es entschieden Mittelzustände, und muss es auch solche geben; wir kennen sie unter andern als Disposition zu Recidiven; der Verein der Kräfte ist noch nicht innig, noch praevalirt dieses oder jenes auf anomale Weise; diese mittleren Zustände muss auch die Mischung theilen, und wir dürfen uns um so weniger scheuen, sie zu vermuthen, als wir für eine Reihe von die bessere Zukunft der organischen Chemie vorbereitenden Vermuthungen die Lehren der Isomerie und katalytischen Kraft haben, welche den Anfang einer ganz neuen Epoche in der Chemie bezeichnen, und sie auf dem Gebiete des Lebens zur Forschung geschickter machen werden. Ich bin überzeugt, dass mit der Annahme der katalytischen Kraft, bei sonst vorsichtiger Handhabung dieser Neuerung, für die Medicin ungemein viel gewonnen werden wird.

Ich hatte die obigen Versuche eben geschlossen; denn das Material war endlich ausgegangen, als mir A. Morin's Arbeit über das Vorkommen des Harnstoffs im Harne und über Uril, Ann. d. Ch. et d. Phys., Pharm. Centr. bl. 1836, 21, begegnete. Nach Morin's Untersuchungen hat man das, was wir bisher als Harnstoff angesehen haben, als Product der Einwirkung der Salpetersäure zu betrachten, es sei das Radical des Harnstoffs das Uril, $= N_2 H_4$ (Dumas's Amid), und im Harne mit Chlor verbunden, als Chloruril. Der bisherige Harnstoff sei kohlenoxyd- oder carbonigsaures Uril, $= N_2 H_4 \dot{C}$, und der salpetersaure Harnstoff eigentlich nitrocarbonigsaures Uril, $= 2N_2 H_4 + 2\dot{C} + \ddot{N}$.

g) Die Harnsäure des diabetischen Harnes. Die Harnsäure scheint auch quantitativ im diabetischen Zustand nicht verändert zu werden; denn der durch Kreosotgebrauch fast bis zur normalen Excretionsmenge gebrachte oder durch Evaporation concentrirte diab. Harn enthält fast ganz gleiche Antheile daran wie der gesunde. Aber die Harnsäure, welche sich aus dem diabetischen Harn absondert, ist, wenn 20—30 Fälle als entscheidend genug angesehen werden können, immer deutlich krystallisirt, und namentlich sind die bräunlichen, durchsichtigen Körnchen platte 4seitige Säulen mit dachförmiger Zuschärfung, von der Grösse eines Viertel-Stecknadelknopfs. Das mit Kalihydratauflösung behandelte Pulver dieser Krystalle entwickelt deutlich so stark Ammoniak, dass man dieses als Salzbestandtheil annehmen muss. In der Löthrohrflamme verschwanden die kleinen Krystalle fast ganz ohne Rückstand. Sie lösten sich in heissem Wasser nicht schwer auf, und gaben mit Salpetersäure die Reaction der Harnsäure. Berzelius bemerkt in s. Chemie, in Bezug auf den gewöhnlichen Harn: „je feiner die Schuppen sind, um so reiner ist die Säure, und umgekehrt, je deutlichere Krystalle man darin unterscheiden kann, um so mehr ist sie mit Basen verunreinigt.

Mehrmals habe ich eines ammoniakalisch-reagirenden diabetischen Harns gedacht. Ein solcher Harn trübte sich nach einigem Stehen sehr stark, und liess allmählig eine weisse, schleimige Masse fallen, welche aus phosphorsaurem Kalk, Schleimgerinnsel und etwas Harnsäure bestand. Talkphosphat fand ich nicht darin.

h) Salze des diabetischen Harnes. Der diabetische Harn, auf die normale Excretionsmenge des Harnes berechnet, enthält fast eben so viel Phosphate, als der gesunde Harn, zuweilen noch mehr; eben das gilt von den Chloriden. Hinsichtlich des Ammoniaksalzgehalts siehe die vorigen Artikel.

Wenn der Zucker sich mindert, oder auch abwechselnd mit dem Zucker-Harn, ist der Harn-Rückstand mehr salzig als süss, zuweilen gar nicht merklich süss, so wie es auch Thénard und Dupuytren beobachtet haben. Die meisten hatten nur einen rein diabetischen, einen Zucker-Harn vor sich gehabt. — Nicht unwahrscheinlich ist es, dass der Diabetes mellitus zuweilen mit dem insipidus, welcher einen nur salzig-schmeckenden Rückstand giebt, wechselt.

i) Medicinische Betrachtungen über den Diabetes mellitus. Zu dem, was ich früher über die Erzeugung und Heilung des Diabetes bemerkt habe, möchte ich noch hinzufügen: 1) die Ursache des Diabetes scheint fast immer Rheumatismus gewesen zu sein; dieser hatte 2) die Verdauungssaft-Apparate zunächst ergriffen, und darin 3) mit der nervösen Verstimmung d. h. fehlerhaften Polarisirung und Wechselwirkung der jenen vorstehenden, die Secretion bestimmenden Nerven, auch einen anormalen Verdauungssaft bewirkt. Wenn von elektrischen oder den elektrischen analogen Nervenacten die Rede sein kann, so bestehen sie gewiss vorzugsweise in den dem äusseren Leben zugewandten Apparaten der Anziehung oder Ausstossung; so dürfte es nicht nur häufig sein, dass die Abscheidung von Salzsäure und Natron eine mangelhafte, sondern auch wohl zuweilen eine verkehrte sei, so dass Salzsäure statt Natron, und Natron statt Salzsäure abgeschieden wird. Diese Verdauungssaft-Polaritäten deuten auch schon das Vorherrschen der elektrochemischen Dynamik in diesem Theil des Organismus an. Durch diese Störung ist 4) entweder a) das in das Blut Tretende nur weniger innig gemischt, der Harnstoff ist zu einem Ammoniaksalz herabgesunken, was nun als ein dem Organismus noch zu Fremdartiges fortwährend reizt, und zur Ausstossung drängt, und zwar zu dem adaequaten Apparat hin, — und der Zukker (?) der Galle, der Kässtoff*) und Speichelstoff des Pancreas

*) Ich bin sehr der Ansicht, dass der Kässtoff bei der Untersuchung des Harns oft für Eiweissstoff gehalten worden ist. Milch-

werden zur Assimilirung nicht oder unzulänglich verbraucht, so dass sie zum Theil mit dem Harne abgehen oder b) der Verdauungs- und Chylifications-Apparat sinkt durch diese Störung so herab, dass er die Umstände der Gährung oder richtiger der Keimung gewährt, so dass der Diastase ähnliche Stoffe erzeugt werden, welche das Amylon und dem Amylon Nahestehende in (gummösen) Extractivstoff und Zucker verwandeln, dass er ferner die Abscheidung des Stickstoffigen als Harnstoff nicht zulässt, sondern höchstens nur zu Ammoniaksalzen *) kommen lässt. Dieser zweiten Hypothese bin ich zugethan, und glaube auch, dass sie die guten Folgen der Fleischdiät am besten erklärt, so wie die entschieden schädliche Wirkung der mehlartigen Speisen, der Kartoffeln u. a. Sobald die in das (homogene) Blut aufgenommenen Stoffe, welche nicht der Ernährung dienen, vor und in den Secretionsapparaten erscheinen, wird auch ein Impuls zur Ejection entstehen, und natürlich ist auch hier das Harnorgan das adaequate. Die Diarrhoe, der Schweiss, welche eine in den Organismus gelangende nicht assimilirbare Substanz veranlasst, sind auch nur expulsive Reactionsacte des Organismus, wodurch er sich von dem ihm Feindlichen zu befreien sucht. So wäre also der Diabetes zunächst eine eigenthümliche Verdauungsstörung, und nicht im Blute, nicht in den Nieren ursprünglich erst erzeugt. Der Heilplan würde zunächst darauf hingehen, die der Verdauung vorstehenden Nerven zu stärken, und ihre fehlerhafte Polarisation zu beseitigen, dem fermentativen Act der Verdauung, der Diastasen-Bildung, wenn ich so sagen darf, zu begegnen, namentlich dem katalytischen Process, welcher hierdurch bedingt wird, entgegen zu wirken durch Mittel, welche diese Kraft in Bezug auf die organische Mischung im hohen Grade zu haben scheinen: Aether, Naphthen, Kreosot **) u. v. a.

haltiger Harn ist schon einige Male beobachtet worden, sowohl bei Frauen als auch bei Männern. Die Milchbildung, der milchhaltige Harn, der diabetische Harn dürften eine physiologisch-chemische Beziehung zu einander haben.

*) Wichtig ist hier die Erwägung, dass bei gesunkener Verdauungskraft sehr häufig *Ammoniak* im tract. intest. sich bildet; die mächtigen Concretionen von phosphorsaur. Ammoniaktalk in dem Magen u. s. w. der Pferde. —

**) Einer chemischen Kraft kann man es nicht zuschreiben, dass Kreosot dem diabetischen Zustand entgegenwirkt; es ist auch gegen Zucker indifferent.

ganz besonders aber würde ich den täglichen Gebrauch von einem Quentchen Essignaphtha im Getränk empfehlen. Doch ich breche hier ab, weil ich nur das Hypothetische des Gegenstandes vermehre, und für ärztliche Erörterungen hier kein Ort ist.

j) Zur physisch-chemischen Prüfung des diabetischen Harnes in den Kliniken oder unter ähnlichen Umständen möchte ich folgende Methode empfehlen: 1) Man bestimme das specifische Gewicht. Sowohl in der Privat- als auch in der Krankenhaus-Praxis ist es nicht wohl möglich, eine feine Wage anzuwenden, um auch an kleinen Quantitäten das spec. Gewicht zu bestimmen. 1) Man wende eine gute pharmaceutische Tarirwage an, und dividire das Gewicht von 10 Unzen-Volumina destillirten Wassers in das von 10 Unzen-Volumina diabetischen und gesunden Harnes, nachdem gleiche Temperaturen erreicht worden sind. Vergleiche hierbei das unter a) bemerkte. 2) Man versetze den Harn mit einigen Tropfen Säure, und lasse ihn damit stehen; hierdurch wird sich zeigen, ob er Harnsäure, und auch wie viel er ungefähr davon enthält. Vergl. den ersten Aufs. und in diesem f). 3) Man prüfe die Wirkung auf Lackmuspapier. — 4) Man bringe 4—6 Tropfen diabetischen Harnes an einen Glasstab, oder auf einen Theelöffel und dergl., erhitze und verbrenne sie über einer Spirituslampe, eben so mache man es, am besten gleichzeitig, mit gesundem Harn, ceteris paribus. Je ähnlicher die Brenz-Gerüche sind, desto weniger wird der kranke Harn diabetisch sein. Der sehr ausgebildete diabetische Harn ist arm an azotische Brenzstoffe gebender Substanz (arm an azotischem Extractivstoff, denn der reine Harnstoff riecht nicht im Feuer —), und giebt einen Geruch beim Verbrennen, in welchem man die Praevalenz des Zukkers und azotlosen Extractivstoffs deutlich spürt; auch sind die Brenzproducte sauer reagirend. Man kann, in dieser Probe gut geübt, die Beschaffenheit des diabetischen Harnes ziemlich gut durch dieselbe erkennen. 5) Man verdampfe ein bestimmtes Volum, doch nicht unter acht Unzen, auf einer Tasse über dem Dampf eines Theekessels bis zum zähen Syrup, vertheile die Hälfte davon auf einer Glasplatte oder Untertasse, und stelle sie an eine dunkle, kühle und trockene oder trocknende Stelle: der diabetische Harn wird eine gelbliche krümliche süsse Masse

ausscheiden; je weniger er diess thut, desto mehr nähert er sich dem gesunden. Die andere Hälfte wird in heissem Weingeist aufgelöst, darauf in die Kälte gesetzt, dann filtrirt, mit basischem essigsaurem Blei oder evaporirtem Bleiessig versetzt, damit digerirt, dann filtrirt, über Wasserdampf bis zur Trockene evaporirt, endlich mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein behandelt. Vergl. den ersten Aufsatz und d) u. e) des vorliegenden.

Die Gährungsprobe durch Hefe u. s. w. misslingt nicht selten, oder ist doch auch dadurch unvollkommen, dass der, kohlensaures Ammoniak bildende diabetische Harn bei geringem Zuckergehalt schwer gährt, und nicht ausgährt. In diesem Fall kann man ihn, wie eben bemerkt, zur vollkommneren Gährung vorbereiten.

6) Man bestimme zunächst die Menge des gebildeten und gebundenen Ammoniaks zugleich mit der, welche die azotischen organischen Bestandtheile produciren, indem man das Vergleichsquantum Harn mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und evaporirt, darauf mit Soda im Ueberschuss und Spiritus destillirt, und das Destillat (kohlensaures Ammoniak) in Salzsäure einstreichen lässt. Vergl. e) und den ersten Aufsatz.

7) Man bestimme den Harnstoff aus der spirituösen Auflösung des Harnrückstandes, nachdem sie mit Bleiessigsalz gereinigt, und der Ueberschuss dieses Salzes mittelst kohlensauren Ammoniaks entfernt worden ist, durch Fällung mittelst Kleesäure.

8) Der ausgebildete oder vollkommen diabetische Harn giebt mit Eisenchloridauflösung keine Trübung und Niederschlag, wie es reichlich mit dem gesunden und unvollkommen diabetischen Harn geschieht. Je intensiver der Niederschlag mit dem Eisensalz wird, desto mehr ist der diabetische Harn dem gesunden genähert.

Sobald ich Zeit und Gelegenheit haben werde, diese Arbeiten über die Chemie des Harns zu vervollständigen und zu erweitern, werde ich an einen dritten Bericht gehen.

Nachschrift.

Im Begriff, diesen Aufsatz abzusenden, erhalte ich Brandes's Archiv der Pharmacie, Bd. VI. H. 2., hier befindet sich

die Analyse eines diabetischen Harnes vom Apotheker G. F. Gerber zu Hamburg. In dieser werthvollen Arbeit wird der Leser manche Bestätigung meiner Angaben finden. Harnbenzoësäure und Harnsäure fand Gerber nicht in diesem diabetischen Harn, dagegen will er Buttersäure, Cholsäure und salpetersaures Ammoniak gefunden haben. Gerber sagt auch, dass der diabetische Harn dieselben Bestandtheile wie im gesunden Zustande enthalte, jedoch in verschiedener Menge; er nimmt die Harnsäure aus. Vergl. f) oben. Gerber stellt die Hypothese auf, dass der Gallenzucker in nicht diabetischem Zustande wohl zu Harnstoff und Harnsäure umgebildet würde, im diabetischen zu Harnzucker.

III.

Untersuchung eines merkwürdigen Harnsteins,

vom

Professor Hünefeld, in Greifswald.

Vor mehreren Jahren erhielt ich von dem Herrn Professor Mandt, der vor einiger Zeit Greifswald mit Petersburg vertauscht hat, mehrere Harnsteine zur Untersuchung, welche bei der Blasenschnittoperation erhalten worden waren. Es waren etwa sechs Concremente, drei von der Grösse einer grossen welschen Nuss, zwei von der einer Haselnuss, einer von der einer grossen Erbse. Jene fünf Concretionsmassen, sie waren rundlich und holzfarben, verhielten sich fast wie reine Harnsäure; das sechste zuckererbsgrosse, vollkommen runde Concrement sah schmuzig weiss aus, war hin und wieder mit einigen schwärzlichen und braunen Körnchen besetzt, rauh, auf dem Bruch erdig erscheinend dem unbewaffneten, krystallinisch, etwa wie feiner Sandstein, dem bewaffneten Auge. Die damalige Prüfung zeigte eine so problematische Natur, dass ich das Concrement einstweilen bei Seite legte. Vor Kurzem untersuchte ich es weiter. Auf einem Platinblech erst schwach, dann bis zum Glühen des Blechs erhitzt, blähete es sich auf, rauchte, roch schwach wie gebräunte Cichorien oder wie ein brenzlich gewordenes Extract von Löwenzahn, gab eine gelbliche Flamme, wurde bald zu Asche, die nur ein Minimum betrug und ein wenig alkalisch reagirte. In einer Glasröhre

verbrannt, zeigte sich deutlich die Entwickelung von Lackmus röthendem Rauch. Das Concrement war geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser fast unauflöslich, in kochendem allmählig aufschwellend, und dann bis auf einige weisse Flöckchen auflöslich. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist die fragliche Substanz unauflöslich; in Phosphorsäure schwillt sie auf und löst sich zum Theil; in verdünnter Schwefelsäure löst sich ein Theil, der andere wird flockig geschieden. Salpetersäure nimmt die Substanz beim Erhitzen, ohne sich gelb zu färben, auf, und scheidet einige Flocken aus; Aetzkaliflüssigkeit, Ammoniakflüssigkeit, Sodaauflösung lösen sie auf, und scheiden einige Flocken aus. Die salpetersaure Auflösung giebt beim langsamen Eindampfen einen schwachgelben Rückstand. Die Auflösungen in Salzsäure und Ammoniak geben beim langsamen Verdampfen gallertartige, wenigstens keine krystallinische Rückstände.

Nachdem sich ergeben hatte, dass die Substanz organisch sei, aber nicht Harnsäure, wurde die Untersuchung auf die Natur des Cystin und Xanthoxyd gerichtet; allein die Eigenschaften gestatteten nicht, das Concrement dahin zu rechnen, und schon war ich geneigt, es für eine eigenthümliche Substanz zu halten, als mir glücklicherweise die Aehnlichkeit mit dem Amylon auffiel, und nun zeigte es sich, dass es fast nur Amylon war, denn mit wässriger Jodtinctur übergossen, wurde es sofort blau. Alle andern Eigenschaften passten auch auf Amylon. Dass dieses Amylonconcrement unter den Harnsteinen *in* der Harnblase war, unterliegt keinem Zweifel, auch ist die äussere Form, das innere Gefüge u. m. A. ganz den Concretionen conform. Aus der Harnblase kam dieses Amylon, wie ist es aber in dieselbe gelangt? Der Operirte, ein Seemann, ist schon seit mehreren Jahren todt, der Operateur fort von hier; so ist es nicht möglich, eine nähere Erkundigung über die Sache einzuziehen; doch ist wohl die Annahme der Ursache jener Concretion die wahrscheinlichste, dass sie von *amylonhaltigen Injectionen* herrührte.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Auszug aus dem Programme der Holländischen Societät der Wissenschaften zu Harlem, für das Jahr 1836.

Die Societät hat ihre 84ste Jahressitzung am 21sten Mai gehalten. Sie hat die goldene Medaille zuerkannt:

1) einer Denkschrift zur Beantwortung der Frage: ob man mit gutem Grunde berechtigt sei, dem menschlichen Blut ein eigenthümliches Leben zuzuschreiben, deren Verfasser G. J. Pool, Dr. der Medicin zu Amsterdam; desgleichen

2) einer Denkschrift zur Beantwortung der Frage über die Verschiedenheit der weinigen und geistigen Flüssigkeiten aus Getreide, Früchten und anderen vegetabilischen Substanzen, insbesondere hinsichtlich ihrer berauschenden Eigenschaften, deren Verfasser A. H. van der Boon Mesch, Professor zu Leiden, ist.

Die Societät hat es für gut erachtet, die nachfolgenden 11 Fragen nochmals zu wiederholen zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1838.

I. „Wie bildet sich das Holz? Entsteht es unmittelbar aus dem Safte (sève), oder aus dem Cambium unter der Rinde, oder wird es wohl gar von Gefässen gebildet, die von den Knospen und Blättern abwärts steigen, wie die Beobachtungen von Du Petit Thouars und von Buzareiques zu beweisen scheinen? Welche Anwendung lässt sich von einer genauen Kenntniss der Holzbildung herleiten in Bezug auf die Cultur der Nutzbäume?“

S. Du Petit Thouars, *Essai sur la végétation considerée dans le développement des bourgeons.* Paris 1809. 8. — Buzareiques in den *Annales des Sciences Naturelles.* Vol. XXX.

II. „Welches ist die Natur und die Zusammensetzung der detonirenden Substanzen, die man in der Chemie mit dem Namen der *Fulminate* (knallsauren Salze) bezeichnet? Lässt sich eine eigenthümliche Säure, die *Knallsäure*, daraus abscheiden, und durch welches Verfahren? Wie ist die heftige Explosion dieser Substanzen zu erklären, und lässt sich dieselbe leiten und ohne Gefahr in Anwendung bringen, um einen nützlichen Gebrauch davon machen zu können?"

S. die Versuche der Herrn Gay-Lussac, Liebig, Serullas, Davy u. s. w. *Annales de Ch. et de Ph.* XXV. 286. XLII. 183. Berzelius, *Jahresbericht.* XII.

III. „Wo rührt der Stickstoff in den thierischen Substanzen her? Geht er aus den Nahrungsmitteln hervor, oder wird er durch die Respiration aus der Luft geschöpft, oder wohl gar aus anderen Elementen gebildet unter dem Einflusse der Lebenskraft? In welchem Zustand ist er darin enthalten, der organischen oder der unorganischen Verbindung?"

Die Societät wünscht, dass diese Frage durch neue Versuche aufgeklärt werde.

S. Macaire und Marcet, *Annal. de Ch. et de Ph.* LI. 371. Lassaigne und Ijvart, ebendas. LIII. 421.

IV. Da die Aufmerksamkeit sich seit Kurzem von Neuem wieder auf plötzliche Veränderung gerichtet hat, welche das Mehl, vorzüglich das der Getreidearten, während des Keimens, der Vegetation und der Gährung erleidet, und die in dieser Hinsicht gemachten Beobachtungen durchblicken lassen, dass man durch fortgesetzte Forschungen zu einer bessern Einsicht in die Erscheinungen und die Producte der Vegetation und der thierischen Verdauung gelangen werde, so wird gefragt: „Worin besteht die Bildung des Zuckerstoffs und die übrigen Veränderungen des vegetabilischen Mehls, welche bei der Malzbereitung, beim Keimen und bei der Gährung, oder unter anderen Umständen zum Vorschein kommen? Ist diese Umbildung, wie die, welche man in stärkmehlhaltigen Substanzen, z. B. im Kartoffelmehle, durch Hinzufügung einer kleinen Menge von Ferment erregt, einem eigenthümlichen Stoffe zuzuschreiben, den man unlängst *Diastase* genannt hat? Welche Natur besitzt dieser Stoff, und wie lässt er sich abscheiden und reinigen? Welche Vortheile wird man hinsichtlich der Bereitung von Zucker, Branntwein und anderer Producte der mehligen

Substanzen aus diesen Untersuchungen ziehen können? Ist etwa durch einen ähnlichen Stoff die plötzliche Umbildung zu erklären, welche die Nahrungsmittel bei der thierischen Verdauung erleiden?"

S. die Denkschrift von Payen und Persoz in den *Annal. de Ch. et de Ph.* LIII. 73.

V. In Betracht, dass die Metamorphose und die Oekonomie einer grossen Anzahl von Insecten noch unbekannt sind, und dass zu wünschen ist, unsere Kenntnisse möchten in dieser Beziehung weiter vorgeschritten sein, insbesondere hinsichtlich der schädlichen Insecten aus dieser Classe, um die besten Mittel zur Beschränkung ihrer Vermehrung daraus ableiten zu können, wünscht die Societät: 1) „Eine durch Abbildungen erläuterte Auseinandersetzung der Metamorphose von mindestens einer Anzahl von 50 verschiedenen Insectenarten aus der Familie der Coleopteren, meist, oder doch so viel als möglich in Holland einheimischer, und deren Metamorphose und Oekonomie noch nicht bekannt, oder doch noch nicht beschrieben sind. 2) Eine methodische Eintheilung der Coleopteren, begründet auf ihre Metamorphose und auf die Structur der Larven und Puppen. 3) Eine, auf die Kenntniss der Metamorphose begründete, Belehrung über die geeignetesten Mittel, um einer zu grossen Vermehrung dieser schädlichen Thiere zu begegnen."

VI. Da Professor Brunner zu Bern eine neue Methode zur Analyse der atmosphärischen Luft vorgeschlagen hat, eine Methode, welche ein viel grösseres Luftvolum anzuwenden gestattet, als die gewöhnlichen Methoden, und folglich viel sichrere Resultate zu liefern vermag, weil sie, indem man bestimmte Luftmengen durch, mit angemessenen Reagentien erfüllte, Glasröhren hindurch leitet, nicht blos zur Bestimmung der relativen Stickstoff- und Sauerstoffmengen dient, sondern auch zur genauen Erkennung und Wägung der übrigen Bestandtheile der Luft, als Wasser, Kohlensäure, Salzsäure u. s. w., so stellt die Societät folgende Frage auf: „Bis zu welchem Grade ist die Analyse der Luft durch die eben genannte Methode vervollkommnet worden? Wie lässt sich der dazu erforderliche Apparat noch dergestalt vervollkommnen, um die Analyse einer jeden für nöthig erachteten Luftmenge damit bewerk-

stelligen zu können? Welches sind die in dieser Weise erhaltenen positiven Resultate?

S. *Annalen der Phys.* Bd. 103. S. 1 u. f.

VII. Herr Rutter zu Lymington, in England, hat eine neue Art der Anwendung von Brennstoffen vorgeschlagen, in dem er sich nämlich des Wassers dazu mit bedient, welches den Brennstoffen, wie Thran, Theer u. a. m. beigemengt und, mit denselben in passender Weise zum Brennraume geleitet, hier zersetzt würde, und Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff in dem geeignetesten Verhältniss zur Erzeugung einer ziemlich grossen und im kleinsten Raume leicht zu regierenden Hitze zu liefern vermöge; es wird daher verlangt: „Eine genaue, auf Erfahrung begründete Beschreibung dieser neuen Heiz-Methode, so wie eine Belehrung über die einfachste Weise ihrer Ausführung und ihrer angemessensten Anwendung zu den verschiedenen Verrichtungen des Lebens. Wie hoch belaufen sich die Kosten dieser neuen Methode im Vergleich zu denen, welche der gewöhnliche Verbrauch der Kohlen, der Braunkohlen und des Torfs verursacht"?

S. unter anderen das *polytechnische Journal* von Dingler B. I. S. 174 und 253.

VIII. „Welches ist der jetzige Stand unserer Kenntnisse hinsichtlich der Theorie des Düngers und Verbesserung unfruchtbaren Bodens vermittelst jener Substanzen, deren man sich bei uns oder in anderen Ländern dazu bedient? Welche Vortheile für die Vervollkommnung des Ackerbaues in einigen Theilen des Königreichs sind daraus zu ziehen"?

IX. „In wie weit ist die neue Theorie durch Beobachtungen bestätigt worden, wodurch Herr Turpin versucht hat die Vervielfältigung der Bäume mittelst des Oculirens und Pfropfens zu erklären? Bis auf welchen Punct verschafft dieselbe Einsicht in den Vorgang bei dieser Vervielfältigungs-Weise der Bäume? Und kann sie zu deren Vervollkommnung dienen"?

S. *Mém. sur la greffe*, von Turpin, *Annales des Sciences Naturelles* T. 280.

X. „Was weiss man von der Geschichte der Zugfische, vorzüglich deren, welche zur Nahrung des Menschen oder zu anderen Verrichtungen dienen"?

Es wird gewünscht, dass die zu Rathe gezogenen Werke mit

Genauigkeit angezeigt werden, und dass mit prüfender Kritik der Grad der Glaubwürdigkeit jener Nachrichten beurtheilt werde, deren man sich bedient hat.

XI. „Was hat die Erfahrung gelehrt in Bezug auf den Nutzen des ringförmigen Cirkelschnittes in die Rinde der Bäume, Behufs Erhöhung ihrer Fruchtbarkeit? In wie weit lässt sich, dem gegenwärtigen Stande der Pflanzen-Physiologie entsprechend, jene Manier die Production der Früchte zu steigern, erklären und welche Regeln bietet diese Erklärung dar zur Ausführung dieses Verfahrens ohne Beschädigung der Bäume und ohne Gefahr zu laufen, dass man dieselben einbüsse"?

S. Philos. Transact., Vol. XI.

Die Societät hat in diesem Jahre folgende *fünf* Fragen aufgestellt zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1838.

I. Wie wichtig auch die jüngsten Fortschritte der organischen Chemie sein mögen, so kann man doch nicht läugnen, dass sie sich meistentheils mehr auf die Erforschung vegetabilischer Substanzen beziehen, als auf die thierische Chemie. Da die Societät gern beitragen möchte, die Untersuchungen der Chemiker specieller auf diesen Theil der organischen Chemie zu richten, so wünscht sie: „Eine genaue Prüfung derjenigen thierischen Substanzen, welche man unter den Namen *thierisches Extract* oder *Osmazom* kennt, ganz allgemeine Namen, ungeachtet der Verschiedenheit dieser Stoffe, je nach der Verschiedenheit der Thiere und selbst der Körpertheile, aus denen man sie zieht? Sind es eigenthümliche unmittelbare Grundstoffe, oder sind sie aus anderen einfacheren unmittelbaren Grundstoffen des thierischen Körpers zusammengesetzt? Welche Verschiedenheiten zeigen diese von verschiedenen Thieren, oder von verschiedenen Theilen des nämlichen Körpers erhaltenen Substanzen dieser Art"?

II. „Welcher Natur ist das *Chlorophyll (Phyllochlor, Chromüll)* in den Vegetabilien? Welche Form und welche Zusammensetzung hat es, und durch welche Kennzeichen unterscheidet sich diese Substanz von anderen pflanzlichen Stoffen? Ist sie verschieden nach der Verschiedenheit der Pflanzen, und worin bestehen diese Unterschiede? Welches sind die Umstände, unter denen sie in den Pflanzen erzeugt und verändert oder modificirt wird"?

S. Pelletier und Caventou, *Ann. de Ch. et de Ph.* T. IX. S. 194 — Macaire — Princep eben dass. T. XXXVIII. S. 415. — Mulder, Scheikundig Archiv. T. II. S. 1.

III. Die Versuche von Lavoisier, Seguin, H. Davy, Pfaff, Allen, Pepys Dulong, Despretz, Prout und Andern, die Respiration betreffend, haben in mehreren Fällen einander widersprechende Resultate gegeben, und unsere chemischen Kenntnisse sind noch immer sehr beschränkt hinsichtlich dieses Gegenstandes; daher verlangt die Societät eine kritische Revision und in so weit es nöthig erachtet würde, eine Wiederholung dieser Versuche, wie auch die Lösung folgender Fragen: „Welche Verschiedenheit findet Statt zwischen der eingeathmeten Luft und der ausgeathmeten? Wird Stickstoff absorbirt während der Respiration? Wird der Sauerstoff der atmosphärischen Luft in gleicher Quantität und mit dem Kohlenstoffe verbunden in der ausgeathmeten Kohlensäure wieder ausgestossen? Wird Stickstoff bei der Respiration ausgeschieden aus dem Blute? Was lässt sich im Allgemeinen wahrnehmen während der Respiration der Thiere verschiedener Ordnungen? Welche Folgerungen kann man von einer ausgedehnteren Kenntniss der Respiration ableiten zur Aufklärung der Veränderungen, welche das Blut durch dieselbe erleidet"?

Die Societät verlangt, dass man sich bei Beantwortung dieser Fragen an die Thatsachen halte, ohne sich in gewagte Vermuthungen zu verlieren.

IV. „Was für eine Zusammensetzung haben die Eisenerze, welche sich in unserem Lande finden, und welche lassen sich zu Eisen von guter Beschaffenheit verarbeiten? Welche Eisen-Sorten können aus den inländischen Eisenerzen fabricirt werden und wie stellt sich das Verhältniss des Eisen-Ertrages zu der Zusammensetzung dieser Erze? Welches sind die Eigenschaften und die Unterscheidungs-Merkmale der verschiedenen Eisenarten, die aus mehreren dieser Oxyde dargestellt werden, und welchen Modificationen sind die gebräuchlichen Proceduren zu unterwerfen, um eine Verbesserung der Fabrication des Eisens zu erzielen"?

V. Aus den Versuchen des Herrn Jacobi, *Mémoire sur l'application de l'Electromaynetisme au mouvement des machines*, pas Mr. H. Jacobi, Doctor und Professor zu Dorpat, *Potsdam 1835*, und der Herren Stratingh und Becker,

Allgem. Konst- en Letterbode No. 54 und 55 „*Elektro-magnetische Wagen*“, scheint sich zu ergeben, dass die elektro-magnetische Kraft, als eine neue bewegende Kraft in Gebrauch gezogen werden könne, welche sowohl durch die Einfachheit der Apparate, als durch die Abwesenheit aller Gefahr bei ihrer Anwendung, jeder anderen Kraft, deren man sich bis jetzt dazu bedient hat, vorzuziehen sein würde.

Demnach verlangt die Societät, dass man durch neue Untersuchungen beweise: 1) „Bis auf welchen Punct die bewegende Kraft des Elektro-Magnetismus zu diesem Behufe sich steigern lasse? 2) Mit welchen elektro-motorischen Apparaten eine solche elektro-magnetische Kraft hervorzubringen sei, welche z. B. der Kraft von 3 oder 4 Pferden aequivalent wäre? 3) Welche Metalle und welche Säuren mit dem grössesten Vortheile dazu würden in Gebrauch zu ziehen sein? Welche Gestalt man diesen Metallen würde geben und in welcher Weise man sie würde zusammenstellen müssen, um kräftige Elektro-Motoren, die mit dem geringsten Metallverlust und der grössesten Säure-Ersparniss wirken, davon zu erhalten“?

Die Societät wiederholt die nachfolgenden Fragen zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1837.

I. „Welches ist das wirksame Princip der narkotischen Pflanzen, namentlich derjenigen aus der Familie der *Solaneen*? Kann es aus diesen ausgezogen und von den anderweitigen Bestandtheilen geschieden werden? Welche Eigenschaften besitzt es, und worin bestehen die Verschiedenheiten desselben in den verschiedenen Arten jener Pflanzen? Welche Theile derselben enthalten es vorzugsweise? Was ist bei der medicinischen Anwendung dieser Pflanzen zu berücksichtigen, besonders in Hinsicht auf Zubereitung und Form, in welcher sie dargereicht werden müssen“?

13. Die neuesten Versuche mit der *Belladonna* und dem *Hyoscyamus* von R. Brandes, Geiger und Hesse, in den *Ann. der Pharmacie*, herausgegeben von Brandes, Liebig und Geiger, Bd. I. und V.

II. „Welche Veränderungen erleidet das Wasser bei der Vegetation? Ist es lediglich das *Vehikel* des Nährstoffs, oder wird es wohl gar in seine Grundbestandtheile dabei zerlegt? Welches sind die Beobachtungen und Versuche, welche das Eine oder das Andere in unbestreitbarer Weise bewähren, und

was lässt sich zur Aufklärung des Wachsthums und der Ernährung der Vegetabilien daraus herleiten"?

III. Der Gebrauch des Schwefels scheint zur Bereitung verschiedener Weinsorten unvermeidlich zu sein, während der schicklichste Moment für dessen Anwendung sehr ungewiss ist; die Societät fragt daher: „In wie fern ist der Schwefel für die Zubereitung der Weine verschiedenen Alters und Ursprungs von Nöthen? — Welche Erscheinungen bieten diese Weine während ihrer Behandlung mit Schwefel dar? — Welche Producte scheiden und bilden sich bei diesem Process? — Wie ist diess zu erklären nach chemischen Grundsätzen? — Welche praktischen Resultate vermögen diese Untersuchungen zu gewähren, geeignet sowohl um zur Richtschnur zu dienen bei Zubereitung der Weine mit Schwefel, als hinsichtlich des Zeitpunctes, wo? und der Menge, in welcher man den Schwefel anwenden muss"?

IV. „In wie weit kennt man gegenwärtig die Eigenschaft einiger Pflanzen, durch welche der im Frühjahre von den Wurzeln absorbirte Saft, mit scheinbar unwiderstehlicher Kraft, empor gehoben wird, wie die durch die von Hales in England mit dem Weinstock angestellten Versuche bewiesen worden zu sein scheint". Die Societät wünscht: 1) dass diese Eigenschaft des Weinstocks von Neuem geprüft werde, indem man lange Glasröhren auf abgeschnittene Zweige eines Weinstocks aufsetzt und diese mit Quecksilber füllt, um das Uebergewicht der Kraft, welche zur Frühlingszeit den Saft in dem Weinstock emporhebt über die Druckkraft des Quecksilbers nachzuweisen; 2) dass man Beobachtungen darüber anstelle, in welchem Maasse die Kraft, welche den Saft in solcher Ueberfülle in den Weinstock drängt, durch die Schwankungen des atmosphärischen Zustandes gewinne oder verliere; 3) in welchen anderen Bäumen man eine ähnliche Eigenschaft kennen gelernt habe; 4) welche gehörig begründete Ansicht man über die Ursache dieser Eigenschaft selbst sich bilden könne?

V. „Welcher Ursprung ist den nicht organischen Stoffen in einigen Pflanzen beizumessen, wie der Kieselerde, dem Kalke, den Alkali-Salzen, dem Eisen, dem Schwefel u. s. w.? Ist mit Grund anzunehmen dass diese Stoffe durch die Wur-

zeln absorbirt worden seien; oder scheint der eine oder andere vielleicht, wenigstens in gewissen Fällen, von der Pflanze selbst erzeugt worden zu sein"?

VI. „Sind genügende Gründe vorhanden zur Annahme der Meinung des grossen Naturforschers Cuvier: dass die tiefsten Speculationen, wie die feinsten Beobachtungen nur an die Grenzen des Geheimnisses der Präexistenz der Keime führen"?

S. Cuvier, *le Regne animal distribué d'après son organisation.* Ausgabe von 1829. Vol. I. Einleitung S. 17.

VII. „Was weiss man von der wachsenden Bewegung des Saftes, die in einigen Bäumen während des August-Monats beobachtet worden ist (die sogenannte *August-Saftung*)? Was sind das für Bäume, bei welchen man in diesem Monat eine stärkere Saftbewegung wahrgenommen hat? Können die über diese Eigenschaft gemachten Erfahrungen zu sicheren Verfahrungsweisen führen, um Baumarten durch Oculiren zu vervielfältigen, welche sich in anderer Weise nur schwierig vermehren lassen"?

Achard, *Biologie der Pflanzen* B. 63—65. — Du Petit Thouars, *Culture des Arbres fruitiers.* S. 230. — Vaucher, mém de Genève. Vol. I. S. 1.

VIII. „Welche Kenntniss hat man von der Reproductiv-Kraft einiger Gliederthiere erlangt? Welche Beispiele lassen sich davon als die schlagendsten, hervorheben. Welche andere sind bisher minder beobachtet worden? Welch nützliches Ergebniss lässt sich davon herleiten"?

Eine kurze Auseinandersetzung der Geschichte der allgewöhnlichen Wiedererzeugung der Hirschgeweihe mit Angabe ähnlicher jährlicher Productionen bei anderen Thieren muss in der Beantwortung des ersten Fragepunctes seine Stelle finden.

IX. Seit langer Zeit hat man vergebens nach der Ursache geforscht, welche zur Zeit des Keimens der Samenkörner, in jeder beliebigen Lage derselben, den Wurzeln gewöhnlich ein Streben zum senkrechten Abwärtssteigen, und den Stengeln ein solches zum Aufwärtssteigen in ähnlicher Richtung ertheilt, während man beim Heranwachsen mehrerer Pflanzen sehr verschiedene Bestrebungen in Wurzeln, Stengeln und anderen Theilen beobachtet, hinsichtlich der Richtung ihres Vorschreitens, die eine den Pflanzen eigenthümliche Kraft anzudeuten scheinen, wie in den Schlingpflanzen, und die zu verfolgen und möglichst kennen zu lernen, von Nutzen sein könnte; die So-

cietät verlangt daher: 1) „eine Abhandlung, welche die auffallendsten an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Umständen beobachteten Erscheinungen dieser Art aus einander setzt; 2) welche das Resultat neuer oder mehr überzeugender Versuche darlegt, um zu zeigen, welchen bis dahin angenommenen Ursachen diese Erscheinungen nicht zugeschrieben werden können, und 3) welche den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft hinsichtlich dieses Gegenstandes durch Deduction mit Schärfe angiebt".

X. Der *Schwefel* ist, wenn man die Art seines natürlichen Vorkommens in Betracht zieht, in sehr verschiedenen Localitäten und Begleitungen angetroffen worden, von denen einige der Vermuthung Raum gegeben haben, dass diese Substanz in anderer Weise entstanden sei, als die meisten Mineralien, oder dass sie wohl gar von organisirten Körpern abstamme; die Societät verlangt daher: „eine Naturgeschichte des *Schwefels*, vorzüglich in Hinsicht auf dessen Lagerung, so wie auf die verschiedenen Verbindungen und Beziehungen, in welchen er sich hier darbietet; und was lässt sich von diesem Allen, in Betreff des Ursprungs und der Entstehung des Schwefels in der Natur, herleiten"?

XI. Da die Fortschritte der Chemie eine grosse Anzahl von Processen kennen gelehrt hat, durch welche, bei Behandlung und Veränderung sehr verschiedenartiger Stoffe, Zucker erzeugt werden kann, so wird gefragt: „Welches sind die verschiedenen Substanzen, aus denen durch chemische Operationen sich Zucker erzeugen lässt? Welche verschiedene Arten solchen künstlichen Zuckers giebt es, und welches ist die beste Methode zur Erzeugung eines jeden? Welche Art dieser Zukker ist die nützlichste und am meisten geeignet, die Stelle des Rohrzuckers und anderer gebräuchlicher Zuckerarten zu ersetzen"?

XII. „Kann man in der Reihe der fossilen Reste von organisirten Körpern, deren Existenz auf sehr verschiedene Zeiten zurück zu beziehen, von den ältesten bis zu den neuesten herab eine stufenweise und fortschreitende Folge der Entwikkelung zu einer zusammengesetzteren und vollkommeneren Organisation der organisirten Körper nachweisen"?

XIII. „Welches sind die verschiedenen Arten von Thie-

ren, die das Pfahlwerk und andere Holzarbeiten in der Umgebung unserer Küsten und Deiche an mehreren Orten durch Zerbohren vernichten? Welches die Naturgeschichte und die Anatomie derselben? Welches die bis jetzt angewandten Mittel, um deren Verwüstungen zu verhindern? Bieten endlich fernerweite, deren Naturgeschichte und vergleichende Anatomie betreffende Forschungen vielleicht ein Vorbauungs-Mittel dar, welches vorzüglicher ist, als die bereits bekannten"?

Die Gesellschaft wünscht keinesweges, dass man als Antwort auf ihre Fragen das schon Bekannte wiederhole. Sie verlangt gerade im Gegentheile, dass durch neue Untersuchungen die Lücken bei den Autoren ausgefüllt werden.

XIV. Eine überaus grosse Menge verschiedener Gase entweicht mit den Quellen fast in allen Ländern dem Schoosse der Erde. Diese Gase sind an mehreren Orten aufgefangen und geprüft worden. — Die Societät verlangt nun: „Dass diese Prüfung auf die Quellen im Königreiche der *Niederlande* ausgedehnt werde. Sie wünscht, dass man durch genaue Untersuchungen und durch alle Hülfsmittel der Physik und Chemie sich die Ueberzeugung verschaffe, ob die Wasser unserer Quellen bei ihrem Hervortreten aus der Erde wirklich von Gasen begleitet werden, und dass man im Bejahungsfalle die Zusammensetzung dieser Gase erforsche"?

XV. Die Forschungen des Dr. Rathke haben bewiesen, dass die Wasserkrebse, nach dem sie das Ei verlassen haben, keinen bedeutenden Verwandlungen mehr unterworfen sind, während die Krabben, nach den wichtigen Entdeckungen des Herrn Thomson, ihren vollkommenen Zustand erst erlangen nach einem Durchgange durch mehrere Zwischen-Zustände. — Dieser grosse Unterschied zwischen zwei einander so nahe stehenden Thiergattungen hat die Aufmerksamkeit der Societät auf sich gezogen. — Sie verlangt, dass man fernere Untersuchungen in dieser Hinsicht anstelle, und in Folge dessen eine, von genauen Abbildungen begleitete Beschreibung der Entwickelung einer oder mehrerer Krabben-Arten, von dem Auskriechen aus dem Ei bis zum vollkommen entwickelten Zustande gebe.

XVI. Nach einigen Botanikern sollen sich Algen von sehr wenig zusammengesetztem Baue, unter günstige Bedingungen versetzt, zu sehr verschiedenen und auf der Stufenleiter der organischen Wesen viel höher stehenden Geschlechtern angehöri-

gen Pflanzen entwickeln, obwohl dieselben Algen, in Ermangelung dieser günstigen Umstände, befruchtet würden und sich in ihrer ursprünglichen Form wieder erzeugten. — Die Societät ermisst: „Dass, wenn man diese Beobachtungen gegen jede Kritik sicher stellen und den Uebergang zweier organisirten Körper in einander mit Gewissheit beweisen könne, ein unermesslicher Vorschritt in dem Studium dieser Körper gemacht sein würde"; sie verlangt daher: „dass man diese Beobachtungen mit der grössten Sorgfalt wiederhole, dass man sie auf andere Vegetabilien ausdehne, welche noch nicht von diesem Gesichtspuncte aus untersucht worden sind, und dass man endlich durch genaue Beschreibungen und detaillirte Abbildungen die Wahrheit oder die Falschheit dieses Ueberganges zweier organisirter Körper in einander beweise".

XVII. „Welches sind die Substanzen, deren physische Eigenschaften verschieden sind, obwohl die chemische Zusammensetzung derselben durchaus dieselbe ist, vorausgesetzt, dass sie die nämlichen Elemente, in gleicher Zahlenmenge und in gleicher Weise mit einander vereinigt, enthalten"*).

Der Preis für eine recht genügende Beantwortung einer jeden dieser Fragen ist eine Goldmedaille im Werthe von 140 fl., und überdiess eine Gratification von 150 holländischen Florins, wenn die Antwort deren würdig erachtet wird. Man muss die Antwort, leserlich geschrieben, in Holländischer, Französischer, Englischer, Lateinischer oder Deutscher Sprache (mit lateinischen Schriftzügen) abgefasst, und nach üblicher Weise mit verschlossenem Zettel versehen, portofrei einsenden an Herrn Van Marum, immerwährenden Secretär der Societät.

Literatur.

Skizzirte Uebersicht des gegenwärtigen Standes und der Leistungen von Böhmens Gewerbs- und Fabriksindustrie in ihren vorzüglichsten Zweigen. Ein Versuch von K. J. Kreutzberg, Chemiker etc. Prag 1836. In Commission bei Kronberger und Weber. Ladenpreis 16 gr.

Anleitung zur chemischen Analyse der unorganischen und organischen Verbindungen mit Berücksichtigung der chemischen

*) Die rein literarischen Fragen bleiben hier füglich hinweg. D. R.

Tabellen. 3. Aufl. von Dr. H. Wackenroder, Prof. a. d. Univ. zu Jena. 1. Theil Analyse der. unorg. Verbindungen (in 2 Lieferungen). Jena 1836 in der Kröker'schen Buchhandlung.

Anleitung für den ersten Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse von Eduard Leyde, ordentlichem Lehrer am Berlinischen Gymnasium zum Grauen Kloster. Berlin, Posen und Bromberg, Mittler 1836.

Zur Polytechnologie unserer Zeit von K. W. H. Kastner. Nürnberg 1836 Otto.

Tabellarische Anweisung zur Vergleichung mehr oder minder concentrirter geistiger Flüssigkeiten nach Procenten des Inhaltsmaasses und zur Darstellung derselben aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten und Wasser. Ein vervollständigender Anhang zu P. T. Meissner's Aräometrie. Zum Gebrauche für Chemiker, Pharmaceuten, Brennerei-Inhaber, Destillateurs, Oekonomen, Techniker u. s. f. Bearbeitet von Dr. Jos. Rud. Joss Prof. am k. k. pol. Instit. zu Wien. Enthaltend die Tab. Wien 1836. Auf Kosten u. im Selbstverlage des Verfassers. Preis 3 Fl. C. M.